

CHEMIE DER ERDE

ZEITSCHRIFT FÜR CHEMISCHE MINERALOGIE,
PETROGRAPHIE, BODENKUNDE,
GEOCHEMIE UND METEORITENKUNDE

BEGRÜNDET VON
GOTTLOB LINCK
JENA

HERAUSGEGEBEN VON
FRITZ HEIDE
JENA

B-21

EINUNDZWANZIGSTER BAND

MIT 99 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 22 TAFELN



VEB GUSTAV FISCHER VERLAG JENA
1961/62

SWETS & ZEITLINGER N.V.
AMSTERDAM

Inhalt

Erstes Heft

Heinz Meixner, Chrom-Pyrophyllit aus der Cu-Lagerstätte von Mühlbach/Hochkönig (Salzburg) und Betrachtungen zur Entstehung von Al-Silikaten bei der Vererzung und bei späterer Verwitterung in einigen Vorkommen der Ostalpen	1
W. Kleber und H. Noack, Über dielektrische Messungen an Mineralpulvern (mit vergleichenden DTA-Bestimmungen). Mit 19 Abbildungen im Text	5
R. Vogel, Ergebnisse ternärer Zustandsdiagramme des Eisens, angewandt auf Fragen der Kosmochemie. Mit 10 Abbildungen im Text	24
Irmin Fruth, Anwendungsmöglichkeiten geochemischer Prospektion im Bereich der Grube „Bayerland“. Mit 13 Abbildungen im Text und Tafel I—X	48
E. Fischer, Henwoodit, ein Glied der Türkis-Chalkosiderit-Reihe. Mit Tafel XI	97
George Baker, Einige Erscheinungen des Ätzverhaltens der Australite. Mit 5 Abbildungen im Text	101
George Baker, Australite von Wingellina, West-Australien. Mit 4 Abbildungen im Text	118

Kurze Originalmitteilungen

Klaus Keil und B. Jacobi, Über einen granatführenden Quarzporphyr aus dem Thüringer Wald. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 1 Abbildung im Text	131
--	-----

Buchbesprechungen

Hermann Jung, Grundriß der Mineralogie und Petrographie. Eine Einführung für Studierende und zum Selbstunterricht. Begründet von Gottlob Linck und Hermann Jung. Dritte, neubearbeitete Auflage von Hermann Jung. VEB Gustav Fischer Verlag Jena 1960. 415 Seiten, mit 399 Figuren im Text. Ganzleinen 23,30 DM. Ref. H. Schumann	134
---	-----

Zweites Heft

Albert Günter Herrmann, Zur Geochemie des Strontiums in den salinaren Zechsteinablagerungen der Staßfurt-Serie des Südharzbezirktes. Mit 3 Abbildungen im Text	137
E. L. Krinow, Die Meteoriten-Konferenzen in der UdSSR im Jahre 1960	195
Walter Wetzels, Die Hypothese der kapillaren Konzentration und die geologische Realität der chilenischen Nitrat-Lagerstätten	203

F. Scheffer, H. Fölster und B. Meyer, Zur Diagnostik und Systematik von Dreischicht-Tonmineralen in Böden und pedogenen Sedimenten	210
Horst Moenke, Beiträge zur ultrarotspektralphotometrischen Bestimmung organischer Mineralien. Mit 9 Abbildungen im Text	239
Rolf Langbein, Zur Petrographie des Hauptanhydrits (Z 3) im Südharz. Mit Tafel XII—XIII	248

Buchbesprechungen

H. Schneiderhöhn, Die Erzlagerstätten der Erde. Bd. I: Die Erzlagerstätten der Frühkristallisation. XIII und 315 S. mit 143 Abb. und 92 Tabellen. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1958. Preis: in Leinwand 34,— DM. Ref. F. Heide	265
Fr. Lotze, Geologie. (Sammlung Göschen, Bd. 13.) Zweite, verbesserte Auflage. 178 S. mit 80 Abb. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1961. Preis: broschiert 3,60 DM. Ref. F. Heide	266
W. Bruhns, Petrographie (Gesteinskunde). Neubearbeitet von P. Ramdohr. Fünfte, erweiterte Auflage. Bd. 173. 141 S. mit 21 Abb. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1955. Preis: broschiert 3,60 DM. Ref. F. Heide	266
H. Franz, Feldbodenkunde. XII und 382 S. mit 54 Abb., 6 Taf. und 41 Tab. Verlag von Georg Fromme & Co., Wien u. München 1960. Preis: kartoniert 53,— DM, Halbleinen 55,— DM. Ref. G. Schilling	267

Drittes/Viertes Heft

George Baker, Volumenbeziehungen von wohlerhaltenen Australit-Knöpfen, -Linsen und -Kernen zu ihren primären Formen. Mit 1 Abbildung im Text und Tafel XIV—XVI	269
J. Erdélyi, Hydrohalloysit (Hydroendellit?!), ein neues Mineral der Halloysitgruppe aus dem Mátra-Gebirge (Ungarn) und von Baia Mare (Nagybánya) in Rumänien. Mit 3 Abbildungen im Text	321
Fritz Hofmann, Die Kaolinisierungszone des Granulites bei Sachsen-dorf. Mit 12 Abbildungen im Text	344
German Müller, Zur Petrographie und Genese der hydrothermal veränderten rotliegenden Quarzporphyr-Tuffe des Kesselbergs bei Triberg (Schwarzwald). Mit 8 Abbildungen im Text	375
J. S. R. Krishna Rao, Erzmikroskopische und experimentelle Studien der Paragenese von Awaruit. Mit 1 Abbildung im Text und Tafel XVII—XXII	398
Hans Hermann Steuhl, Die experimentelle Metamorphose und Anatexis eines Parabiotitgneises aus dem Schwarzwald. Mit 8 Abbildungen im Text	413

Kurze Originalmitteilung

- H. Binas und K. Dornberger-Schiff, Zur Struktur des $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Haidingerit) und $\text{SrHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Mit 2 Abbildungen im Text 450

Buchbesprechungen

- E. B. Bailey und H. B. Maufe, The Geology of Ben Nevis and Glen Coe and the Surrounding Country (Explanation of sheet 53). Zweite, revidierte Auflage von E. B. Bailey mit einem ökonomischen Kapitel von T. R. M. Lawrie. Memoirs of the Geological Survey Scotland. X und 307 Seiten mit 41 Textfiguren und 13 Tafeln. Edinburgh, Her Majesty's Stationary Office. 1960. Ganzleinen 1 £ 15 s. Ref. F. Heide 453
- A. S. Bereznoi, Silicon and its Binary Systems. Translated from Russian (The underlying Russian text was published by the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR in Kiew in 1958). VIII und 275 S., 120 Abbildungen. Verlag Consultants Bureau New York 1960. Preis: in Leinwand 8,50 Doll. Ref. F. Heide 453
- Conrad Burri, Petrochemische Berechnungsmethoden auf äquivalenter Grundlage. (Methoden von Paul Niggli.) 334 Seiten mit 66 Figuren im Text. Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1959. In Ganzleinen gebunden 38,00 Fr. Ref. F. Heide 454

Titel und Inhaltsübersicht zu Bd. XXI

Chrom-Pyrophyllit aus der Cu-Lagerstätte von Mühlbach/Hochkönig (Salzburg) und Betrachtungen zur Entstehung von Al-Silikaten bei der Vererzung und bei späterer Verwitterung in einigen Vorkommen der Ostalpen

Von **Heinz Meixner**, Knappenberg

Aus dem Bereich der Mitterberger Kupferlagerstätte ist seit langem ein apfelgrün bis smaragdgrün gefärbtes Glimmermineral bekannt, das meist für **Fuchsit** (Cr-haltiger Muskovit) gehalten worden ist. Ich selbst habe einst in einer derartigen Probe Cr qualitativ nachweisen können (10, S. 320). **M a t z** (8, 13) erwähnt, daß diese grünen, schuppig-blättrigen Partien, „die sich fettig anfühlen“, recht häufig in den gebleichten Salbandschiefern auftreten; da diese „Fuchsite“ öfters neben Gersdorffit führenden Gangteilen vorkamen, ließ **M a t z** sie durch einen Werkchemiker auf Cr und Ni prüfen. Das Ergebnis schien recht auffallend: Abwesenheit von Cr, dafür etwa 7% Ni! (8, S. 13) und erforderte eine mineralogische Untersuchung, wozu Dipl.-Ing. **M a t z** freundlichst auch sein Material zur Verfügung stellte.

Röntgenographische Untersuchungen hat in kameradschaftlicher Verbundenheit Prof. Dr. S. **Koritnig** (Göttingen) an diesem Mineral vorgenommen. Die **Guinier**-Aufnahme eines Texturpräparates hat auf Grund der 060-Interferenz eindeutig ergeben, daß **Pyrophyllit** $\text{Al}_2[(\text{OH})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}]$ vorliegt. Über die Ursache der Grünfärbung gab eine Röntgenfluoreszenzaufnahme Aufschluß: Grob geschätzt sind im Mineral etwa 1% Cr ($\approx 2,93\% \text{Cr}_2\text{O}_3$), 0,01–0,1% Cu und $\leq 0,01\%$ Ni enthalten. Sowohl die behauptete Chromfreiheit, wie die Angabe von 7% Ni sind also sicher falsch. Chromhaltige Pyrophyllite scheinen bisher noch nicht beschrieben worden zu sein und die vorliegende Probe kann als **Chrompyrophyllit** (chromian pyrophyllite) bezeichnet werden. Dies in voller Analogie zu anderen chromhaltigen Silikatmineralen, auch hinsichtlich der Größenordnung des Cr_2O_3 -Gehaltes: Chrom-Amesit, Chrom-Antigorit, Chrom-Beidellit, Chrombiotit, Chromchlorit (Kämmererit und Kotschubeit), Chromcyanit; Chromdiopsid, Chromepidot (Tawmawit), Chromgranat (Uwarowit), Chrom-Halloysit, Chrom-Kaolinit, Chrommuskovit (Fuchsit), Chrom-Tremolit (Smaragdit, Gulemanit), Chromturmalin, Chrom-Vesuvian und Chromzoisit.

Nachdem die röntgenographische Bestimmung als Chrom-Pyrophyllit feststand, habe ich versucht, die Identifizierung auch durch die alten Methoden zu bestätigen. Das gelang einerseits in ausgezeichneter Weise im Verhalten vor dem Lötrohr, wobei auch für unser Mineral, das dabei entfärbt und weiß wird, nur Kobell-Oebbecke (13, S. 88) zitiert zu werden braucht: „zerteilt sich vor dem Lötrohr fächerförmig zu einer aufgequollenen sehr voluminösen Masse, wobei er zerfällt und mit weißem Lichte leuchtet“; andererseits war auch auf optischem Wege die Diagnose zu treffen. Die folgenden Vergleichswerte sind den Tabellen von Tröger (14, S. 79/80) entnommen:

	n_α	n_β	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$	$n_\gamma - n_\beta$	$2V_\alpha$
Muskovit, Fe-frei . .	1,552	1,582	1,588	0,036	0,006	} 35—50°
Muskovit, Fe-reich . .	1,570	1,619	1,624	0,054	0,005	
Phengit, Fe-frei . .	1,547	1,584	1,587	0,040	0,003	} 24—36°
Phengit, Fe-reich . .	1,571	1,610	1,612	0,041	0,002	
Paragonit	1,564	1,594	1,600	0,036	0,006	} 40—50°
Paragonit	—1,577	—1,599	—1,605	—0,028	0,006	
Talk	1,539	1,589	1,589	0,050	0,000	} 0—30°
Talk	—1,545	1,589	—1,590	—0,045	—0,001	
Pyrophyllit	1,552	1,588	1,600	0,048	0,012	53—60°
Chrom-Pyrophyllit . .	—	1,588	1,601	—	0,013	54—57°

Daraus folgt, daß optisch Pyrophyllit sofort durch die mittlere Doppelbrechung der eingebetteten (001)-Blättchen auffallen muß, daß die Größe $n_\gamma - n_\beta$ sowohl durch Einbettungen als auch mit dem Berek-Kompensator genau bestimmt werden kann und daß auch der konoskopisch gerade noch meßbare, gegenüber den anderen Mineralen größere Achsenwinkel die Unterscheidung noch gestattet. Für unseren Chrom-Pyrophyllit ist zusätzlich noch der Pleochroismus b = farblos, c = bläulichgrün zu ergänzen.

Matz (8, S. 13) betonte die Gebundenheit des grünen talkähnlichen Minerals an die „gebleichten Salbandschiefer“, in denen sie mit Gangquarz und ankeritischem Karbonat zusammen auftreten. Die Bildung der Pyrophyllits wird hier auf die Zersetzung von Muskovit (Serizit) des Schiefers durch die erzbringenden Lösungen zurückzuführen sein.

Der Chromgehalt in diesem Pyrophyllit bietet ein volles Analogon zum Chrommuskovit (Fuchsit), der aus zahlreichen Erzlagerstätten (Cu- und Fe-Kies- und Eisenspat-, sowie Goldlagerstätten) der Ostalpen bekannt ist, wobei das Cr vermutlich aus Mobilisationen aus Ultrabasiten im Zuge von Tauernkristallisation und Lagerstättenbildung herzuleiten ist.

Aus der Kupferlagerstätte Schwabeck (Kärnten) wurde einst durch A. Brunlechner (1, S. 28) ebenfalls ein grünes, glimme-

riges Mineral beschrieben und unbegründeterweise als „Fahlunit“ bezeichnet. Die eben von S. Koritnig (7) daran vorgenommene Untersuchung hat ergeben, daß hier bei der Zersetzung des Phyllits durch die vererzenden Lösungen auf Klüften Dickit entstanden ist und der Serizitphyllit selbst dabei dickitisiert worden ist.

Vom Hüttenberger Erzberg wurde nachgewiesen, daß anlässlich der Eisenspatvererzung die von den Erzlösungen betroffenen Pegmatitfeldspäte in Hydromuskovit umgewandelt sind (11, S. 152); der Phlogopit des Marmors wurde vermikulitisiert. Zu was Muskovit in dieser Lagerstätte abgebaut wird, ist noch nicht untersucht.

In den Magnetitlagerstätten Sonntagsberg und Zwein bei St. Veit an der Glan wurde, wie E. Neuwirth (12) gefunden hat, Fire clay bei der Zersetzung des Serizits des Phyllits gebildet; die spärlich vorhandenen Feldspäte wurden dagegen in Halloysit überführt. Diese Vorgänge erfolgten aber erst unter Verwitterungsbedingungen in der Lagerstätte, sehr wahrscheinlich unter Mithilfe von schwefelsauren Lösungen, die auf eine ursprüngliche Magnetkiesführung (Relikte!) zurückzuführen sind.

In der quasi rezenten Verwitterung der alten Kupferkieslagerstätten um Großarl/Salzburg hat die Zersetzung der Begleitgesteine (Kalkglimmerschiefer) durch Sulfatwässer die Bildung von herrlich himmelblau gefärbtem Allophan veranlaßt (5, S. 104; 4, S. 139/140). Analogere Entstehung sind die Allophan-Vorkommen in den Kieslagerstätten Kallwang/Steiermark (2, S. 301) und Lamprechtsberg bei Ettendorf i. L./Kärnten (9, S. 147; 3, S. 498). Allophan ist aus den Verwitterungszonen von zwei weiteren Kieslagerstätten des Lavanttales, von Leoben bei St. Leonhard und von Lading bei Wolfsberg/Kärnten (1, S. 1/2) genannt worden, jedoch hat R. Helmhaecker (6, 256/268) von solchen Proben aus der Ladinger Lagerstätte Analysen angefertigt und sie als „Razumovskyn“, „Pyrophyllit“ und „Allophan“ gedeutet. Moderne Untersuchungen fehlen noch, vermutlich wird nur Allophan bestehen bleiben.

Auch in den stark limonitisch verwitterten Spateisenlagerstätten vom Brandberg und vom Tollingberg bei Leoben/Steiermark treten eigene Al-Silikate auf, die zuerst als „unteilbarer Opalin-Allophan“ (A. Schrötter, 1837), dann als „Schrötterit“ (E. F. Glocker, 1839) und schließlich nach Analysen durch R. Helmhaecker (6, S. 238/251) als „Halloysit“ bezeichnet worden sind; ihre Neuuntersuchung ist im Gange.

Auf Al-Silikat-Um- oder Neubildungen im Zuge von Vererzungen ist in den Lagerstätten der Ostalpen bisher nicht geachtet worden. Es scheint möglich zu werden, solche Erzeugnisse (Pyrophyllit, Dickit, Hydromuskovit) von jenen zu unterscheiden, die erst bei Verwitterungsvorgängen gebildet werden (Kaolinit — Fire clay, Halloysit, Allophan).

Literatur

1. Brunlechner, A., Die Minerale des Herzogthumes Kärnten. Klagenfurt 1884, 1—130.
2. Freyn, R., Über einige neue Mineralfunde und Fundorte in Steiermark. Mitt. Naturw. Ver. f. Steiermark **42**, 283—317. Graz 1906.
3. Friedrich, O., Eine alte pegmatitische Erzlagerstätte der Ostalpen. N. Jb. f. Min., Beil., **65**, A, 479—508 (1932).
4. Friedrich, O., Zur Geologie der Kieslager des Großarltales. Sitz.ber. d. Akad. d. Wiss. Wien, math.-nat. Kl., **145**, 121—152 (1936).
5. Fugger, E., Die Minerale des Herzogthums Salzburg. Salzburg 1878, 1—124.
6. Helmhacker, R., Einige Mineralien aus der Gruppe der Thone. Min. u. Petr. Mittheil. (Tschermak) **2**, 229—268. Wien 1880.
7. Koritnig, S., Der „Fahlunit“ von Schwabegg (Kärnten). Carinthia II, **150/2**, 105—107. Klagenfurt 1960.
8. Matz, K. B., Die Kupfererzlagerstätte Mitterberg (Mühlbach am Hochkönig, Salzburg). Joanneum, Mineralog. Mitteilungsblatt 1/1953, 7—19.
9. Meixner, H., Neue Mineralfunde in den österreichischen Ostalpen. III. Mitt. Naturw. f. Steiermark **68**, 146—156. Graz 1931.
10. Meixner, H., Bestätigungsreaktionen an einigen neueren österreichischen Funden von Fuchsit, grünem Glimmer und Talk. Cbl. f. Min., A, 318—322 (1931).
11. Meixner, H., Stoffwanderungen bei der Eisenspat-Metasomatose des Lagerstättentypus Hüttenberg. Fortschr. d. Min. **38**, 152—154 (1960).
12. Neuwirth, E., Fire clay von Zwein bei St. Veit an der Glan, Kärnten. Carinthia II, Angel-Festschrift, 20. Sonderheft, Klagenfurt 1956, 117—122.
13. Oebbeke, K., Franz von Kobells Tafeln zur Bestimmung der Mineralien. 15. Auflage. München 1907.
14. Tröger, W. E., Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Stuttgart 1952.

Lagerstättenuntersuchung der Österr. Alpen Montangesellschaft,
Knappenberg, Kärnten/Österreich.

Über dielektrische Messungen an Mineralpulvern

(mit vergleichenden DTA-Bestimmungen)

Von **W. Kleber** und **H. Noack**, Berlin

Mit 19 Abbildungen im Text

Frequenz- und temperaturabhängige Messungen der Dielektrizitätskonstanten (DK) an Einkristallen besitzen in erster Linie kristallphysikalisches Interesse. Bei solchen Untersuchungen steht verständlicherweise das Problem der Anisotropie der DK im Vordergrund. Grundsätzlich andersartig ist die Fragestellung bei der Ermittlung des dielektrischen Verhaltens von Kristall- und Mineralpulvern für diagnostische Zwecke. Bei Anwendung der DK-Methode muß man sich jedoch darüber im klaren sein, daß hierbei Effekte zum Ausdruck gebracht werden, die mit dem physikalischen Gehalt anderer Identifizierungs-Verfahren nur schwer vergleichbar sind. So werden beispielsweise bei der DTA Änderungen des Energieinhalts der zu untersuchenden Kristallarten registriert, während bei der DK-Methode Veränderungen im Polarisationsverhalten der Bausteine in der Kristallstruktur erfaßt werden. Soweit Umwandlungen, Entmischungen, Reaktionen u. dgl. die Polarisations-eigenschaften beeinflussen, wird die DK auf derartige Vorgänge reagieren.

Die DK für Einkristalle stellt einen Tensor zweiter Ordnung dar, der die beiden Vektoren, elektrische Feldstärke und dielektrische Verschiebung, wechselseitig miteinander verknüpft. Es ist: $D_i = \epsilon_o \cdot \epsilon_{ij} E_j$, wobei D_i die Komponenten der dielektrischen Verschiebung, E_i die Komponenten der elektrischen Feldstärke, ϵ_{ij} die Tensorkomponenten der DK und ϵ_o eine skalare Konstante bedeuten. Für unsere Betrachtung können wir vereinfachend von dem Tensorcharakter der DK absehen. Es gilt dann:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \alpha.$$

Dabei sind N die Zahl der Bausteine im Kristall pro cm^3 und α die „molare“ Polarisierbarkeit (5). Für α kann weiterhin gesetzt werden:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d$$

mit α_e = Atom- bzw. Ionenpolarisierbarkeit (\sim Verschiebung der Elektronen im Atom bzw. Ion),

α_i = Anteil an der Gesamtpolarisierbarkeit durch Verschiebung der Ionen,

α_d = Polarisation durch permanente Dipole.

Demnach werden Änderungen der DK auftreten, wenn sich die Polarisierbarkeit der Bausteine ändert, wenn die einzelnen (elektrisch geladenen) Bausteine gegeneinander verschoben werden oder wenn permanente Dipole entstehen oder verschwinden.

Tastende Versuche in Richtung einer diagnostischen DK-Analyse (DKA) sind von Palmer (8), Deeg und Huber (2), Ukai (13) und Spauszus (11) durchgeführt worden. Daß bei diesen Untersuchungen die Tone im Vordergrund standen, ist nicht verwunderlich. In der vorliegenden Arbeit soll auf Grund experimenteller Ergebnisse die Brauchbarkeit der DK-Analyse (DKA) für mineral-diagnostische Zwecke diskutiert werden, wobei Vergleichsbestimmungen der DTA zur Urteilsbildung herangezogen wurden.

Versuchsanordnung

Für die Messungen stand ein DK-Meter nach Oehme Typ 600 RL zur Verfügung, das nach der Resonanzmethode arbeitet und Kapazitäten im Bereich von 0 bis 150 pF erfaßt. Zur Aufnahme des pulverförmigen Untersuchungsmaterials diente eine eigens für diese Zwecke gebaute Meßzelle (Abb. 1). Hierbei wurde der Kondensator als Zylinderkondensator mit einem Plattenabstand von 0,5 mm konstruiert, so daß eine gleichmäßige Füllung möglich war. Als Plattenmaterial wurde Platin verwendet. Zur Temperaturmessung wurde an dem Kondensator ein Pt/PtRh-Thermoelement angeschweißt. Ein Heizofen, der aus zwei konzentrischen Sinterkorundrohren bestand, ermöglichte in etwa 30 min eine Aufheizung der DK-Meßzelle auf Temperaturen bis zu 1000° C. Die Dimensionen des Ofens wurden so gewählt, daß er auch auf die verwendete DTA-Apparatur aufgesetzt werden konnte. Über Einzelheiten der Apparaturen vergleiche man (7).

Besondere Aufmerksamkeit bei den Messungen wurde der Packungsdichte und der mittleren Korngröße der zu untersuchenden Pulver gewidmet. Nach dem Zerkleinern im Korundmörser wurden alle Proben durch ein Sieb DIN 1171/0.06 mm gegeben, so daß eine Korngröße von 60 μ nicht überschritten wurde. Eine ausreichende Packungsdichte wurde durch Einwaagen von 85 mg α -Al₂O₃ oder den entsprechenden Volumenäquivalenten der Untersuchungssubstanz in die DK-Meßzelle gewährleistet. Unter konstanten Verhältnissen wurde das Pulvermaterial mit einem Stempel eingedrückt. Die Proben für die DTA wurden in der gleichen Weise hergestellt.

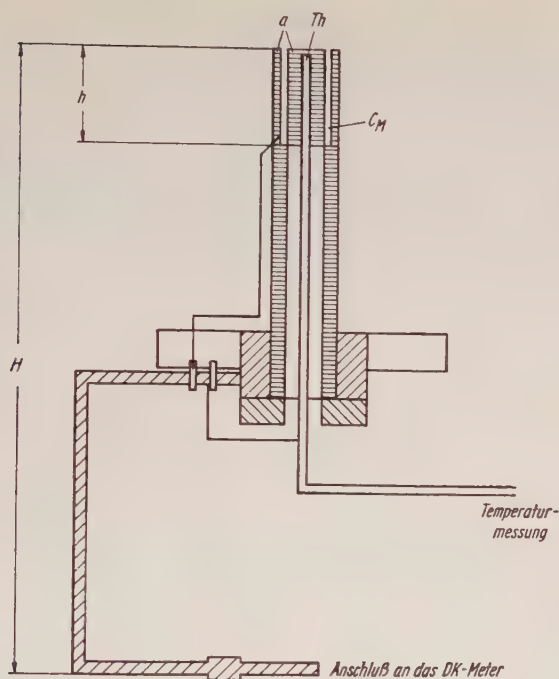


Abb. 1. DK-Meßzelle.

Versuchsergebnisse

1. Quarz. In Abbildung 2 sind DK- und DTA-Kurven von Quarz (Aufheizung und Abkühlung) graphisch dargestellt. Die DK-Abkühlungskurve stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Aufheizungskurve überein. Bisher sind mehrere Arbeiten über DK-Bestimmungen an Quarz-Einkristallen veröffentlicht worden: Von Gagnebin (3) wurde ϵ/c für Quarz in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, wobei sich zwischen 220 und 300° C eine Zunahme der DK um das 2,8 fache ergab, während sie dann bis 650° C konstant bleibt. Pérez (9) untersuchte das Temperaturverhalten der DK von Quarz ebenfalls parallel zur c-Achse bei 1,06 MHz. Im Frequenzbereich von 1—90 kHz und im Temperaturintervall von 20 bis 400° C bestimmte Stuart (12) den Temperaturverlauf der DK (ϵ/c) des β -Quarzes. Er stellte für alle Frequenzen nach anfänglicher Konstanz einen starken Anstieg der DK mit der Temperatur fest. Dabei setzte der Anstieg bei um so höheren Temperaturen ein, je höher die Meßfrequenz lag. Weiß (14) konnte diese Ergebnisse durch richtungsabhängige Untersuchungen an reinem Bergkristall und Rauchquarz im Temperaturbereich von 20 bis 550° C mit einer Meßfrequenz von 7 MHz im wesentlichen bestätigen. Nach Weiß ist der Anstieg der DK

beim Quarz nur parallel zur c-Achse zu beobachten, nicht aber senkrecht dazu. Es ist anzunehmen, daß die Zunahme der DK, die sich je nach den Versuchsbedingungen im Temperaturintervall von 180 bis 550° C zeigt, durch thermische Ionenpolarisation verursacht wird.

Die aufgenommenen DK-Kurven von Quarzpulvern (Abb. 2) stimmen mit den Ergebnissen von Stuart und Weiß überein: Die DK ist bis etwa 500° C konstant und steigt dann im Temperaturbereich von 500 bis 800° C merklich an. Jedoch bleibt — im Vergleich

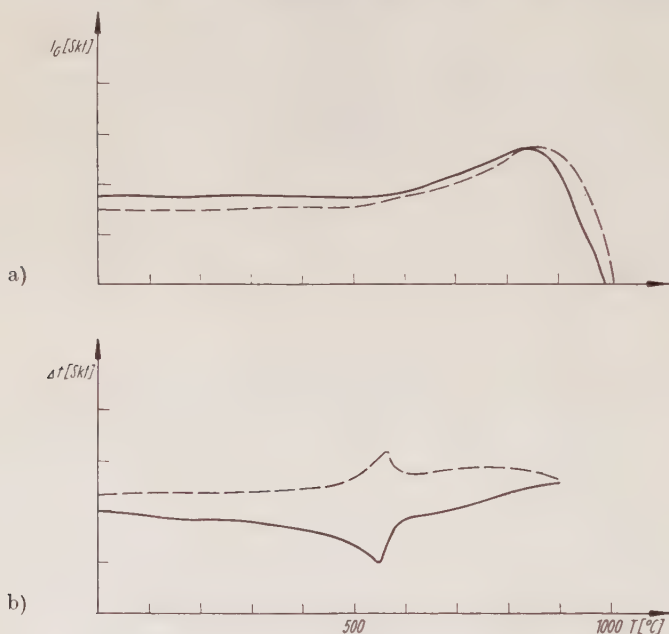


Abb. 2. a) DK- und b) DTA-Kurven von Quarzpulver.
(Abkühlungskurven gestrichelt!)

zu den Meßergebnissen von Stuart und Weiß — der DK-Verlauf relativ flach. Selbstverständlich ist die Ursache hierfür auf die durch Verwendung von Pulvern erfolgte Mittelung über die verschiedenen kristallographischen Richtungen zurückzuführen. Nach 850° C sinkt die DK wesentlich ab. Der Effekt ist reversibel. Diese Abnahme der DK bei hohen Temperaturen kann noch nicht erklärt werden.

Die deplazive Umwandlung $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -Quarz bei 573° C wird von kalorischen Effekten begleitet und äußert sich daher gut in der DTA (Abb. 2 b). Dagegen scheint beim Umwandlungspunkt die Änderung der Ionenpolarisation gering zu bleiben. Jedenfalls gilt dies für die über alle Richtungen gemittelte DK. Pérez (9) konnte lediglich in der Richtung senkrecht zur c-Achse einen deutlichen DK-Sprung bei 573° C feststellen.

2. **Boracit.** Nach neueren Untersuchungen von Le Corre (6) handelt es sich bei der $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -Umwandlung von Boracit um eine seignetteelektrische Umwandlung: Die DK von Boracit zeigt nach den Messungen von Le Corre in Richtung [110] eine Diskontinuität mit den Werten 15 bei 264,5° C und 22 bei 265,6° C. Die an Boracitpulver durchgeführten eigenen Bestimmungen (Abb. 3) bestätigen völlig diesen an Einkristallen festgestellten DK-Sprung: Die DK steigt ab 250° C sprunghaft an, erreicht ein Maximum bei 270° C, um dann

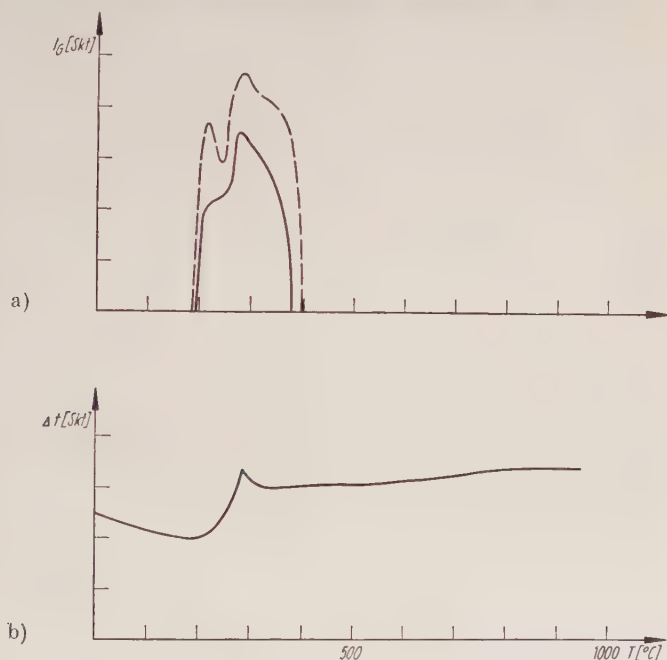


Abb. 3. a) DK- und b) DTA-Kurve von Boracitpulver.
(Gestrichelte Kurve: zweite Aufheizung.)

wieder abzusinken. Außerhalb des Intervalls von 200 bis 400° C konnten keine definierten Meßwerte für die DK gefunden werden. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine durch das Auftreten elektrischer Leitfähigkeit bedingte Störung im DK-Verlauf. Durch eine zweite Aufheizung desselben Materials erwies sich der Effekt als reproduzierbar. Die sehr charakteristische DK-Kurve von Boracitpulver dürfte zur Diagnostik dieser Mineralart mit Erfolg verwendet werden können.

3. **Calcit und Aragonit.** Die Temperaturabhängigkeit der DK von Einkristallen verschiedener Karbonate (Calcit, Aragonit, Rhodochrosit, Siderit, Cerussit) wurde von U k a i (13) verfolgt. Die Resultate zeigen, daß sich die DK-Werte bei den Zersetzungstempla-

turen sprunghaft ändern. Die entsprechenden Meßergebnisse an Calcitpulver sind in Abbildung 4 graphisch dargestellt. Aus der DK-Aufheizungskurve ist ersichtlich, daß die DK des Calcits am Dissoziationspunkt (897°C) stark abfällt. Der irreversible Charakter der thermischen Zersetzung kommt in der Abkühlungskurve deutlich zum Ausdruck. Auch die DTA spricht auf die Dissoziation des CaCO_3 mit großer Empfindlichkeit an (Abb. 4 b).

Für Aragonitpulver sind unsere Meßergebnisse in Abbildung 5 dargestellt. Die DK von Aragonit steigt mit zunehmender Temperatur

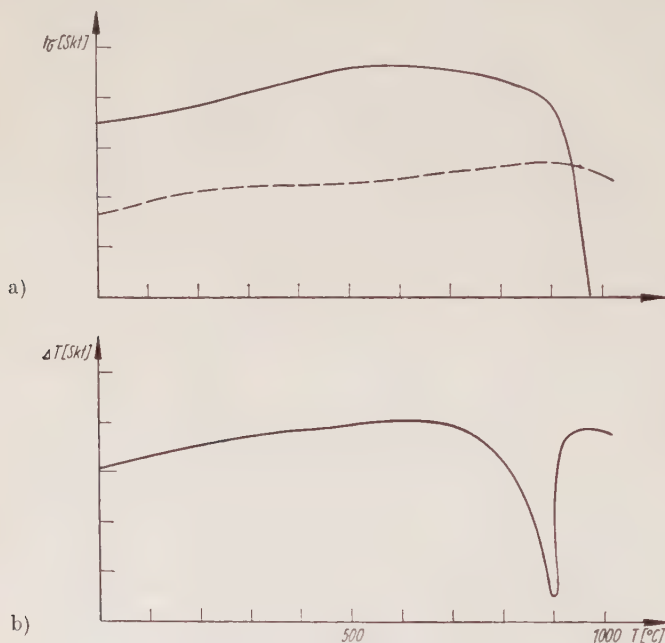


Abb. 4. a) DK- und b) DTA-Kurve von Calcitpulver.
(DK-Abkühlungskurve gestrichelt!)

zunächst langsam an und verändert sich mit beginnender Umwandlung ab etwa 400°C merklich. Offenbar erreicht die DK im Intervall von 550 bis 630°C durch die bei der Umwandlung sich bildenden Dipole ein Maximum. Darauf folgt ein steiler Abfall, und ab 650°C sind keine DK-Werte mehr meßbar. Bei erneuter Aufheizung der umgewandelten Probe ist erwartungsgemäß der für Calcit typische DK-Verlauf zu beobachten. Im Gegensatz zur deplaziven Umwandlung des Quarzes äußert sich die rekonstruktive Umwandlung von Aragonit in Calcit demnach außerordentlich charakteristisch.

4. Kupfervitriol, Hydrargillit und Kieselgel.
Zur Untersuchung des Einflusses von Entwässerungsreaktionen auf die

DK wurden Messungen an Kupfervitriol ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) p. A., an $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ p. A. und Kieselgel durchgeführt. Diese Beispiele wurden gewählt, um die Unterschiede im Verhalten der DK bei Abgabe von

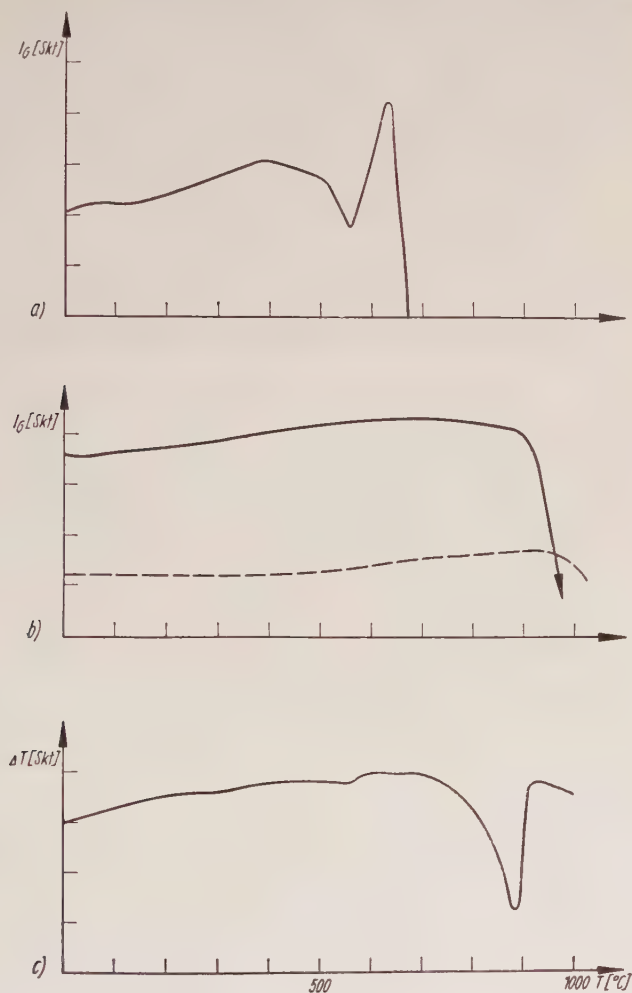


Abb. 5. DK-Kurven (a erste, b zweite Aufheizung) und DTA-Kurve (c) von Aragonitpulver.

Kristallwasser und adsorbiertem Wasser bzw. bei Abspaltung von OH-Gruppen zu bestimmen.

Die Aufheizungskurve des Kupfervitriols (Abb. 6) zeigt, daß sich der DK-Wert jeweils bei den für die Wasserabgabe charakteristischen Temperaturen ändert. Der Austritt des Wassers erfolgt zunächst allmählich und setzt bereits bei etwa 60°C ein. Durch das Vorhanden-

sein freien Wassers wird elektrolytische Leitfähigkeit möglich, so daß die DK nicht mehr meßbar ist. Erst bei Temperaturen über 100°C

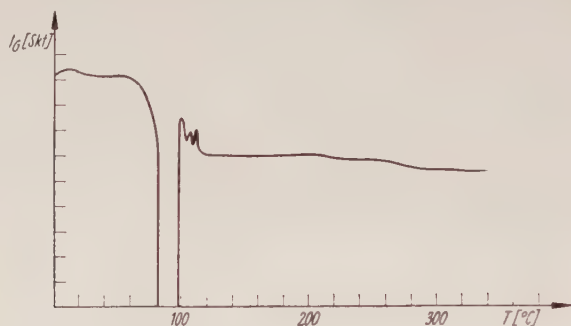


Abb. 6. DK-Kurve (Aufheizung) von $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

kann die DK wieder gemessen werden. Weitere Änderungen des DK-Verlaufs treten dann bei 105° und 117°C auf, während sich die Abgabe des restlichen H_2O bei 230°C praktisch nicht mehr bemerkbar macht. Nach Beever und Lipson (1) sind in der Struktur des Kupfersulfat-Pentahydrats vier Wassermoleküle pro Formeleinheit um das Cu^{2+} -Ion koordiniert, während das fünfte H_2O -Molekül nicht an das

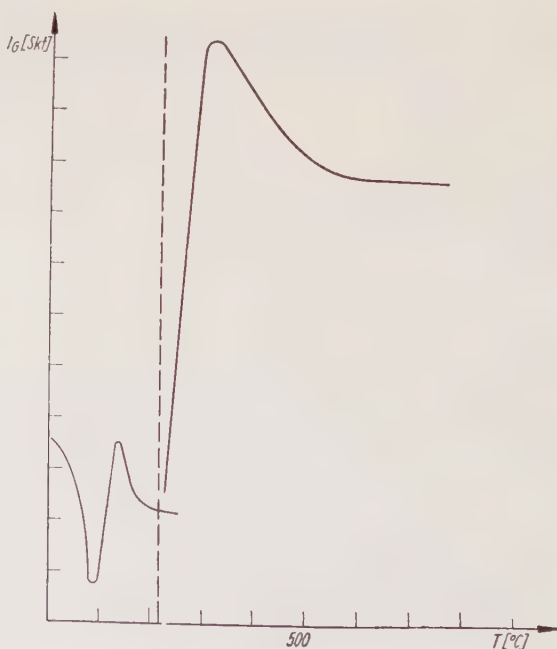
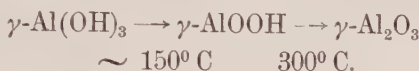


Abb. 7. DK-Kurve von $\gamma\text{-Al(OH)}_3$. (Die gestrichelte Linie deutet die Grenze zwischen zwei verschiedenen Meßbereichen an.)

Cu^{2+} -Ion koordinativ gebunden ist, sondern von zwei Wassermolekülen und zwei Sauerstoffionen umgeben wird. Die Formel für das Kupfersulfat-Pentahydrat ist demnach richtiger in der Form $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot [\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu schreiben. Das relativ fest an das Sulfation gebundene Wassermolekül trägt bei der völligen Dehydratisierung offenbar wenig zur DK des Kristalls bei.

Der DK-Verlauf von $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ p. A. (Abb. 7) zeigt die Wasserabgabe bei etwa 150°C und bei 300°C durch Maximalwerte an. Sie entsprechen folgenden Übergängen:



Das im Kieselgel adsorbierte Wasser wird beim Trocknen in wechselnden Mengen abgegeben (Abb. 8). Die H_2O -Abgabe erfolgt zunächst

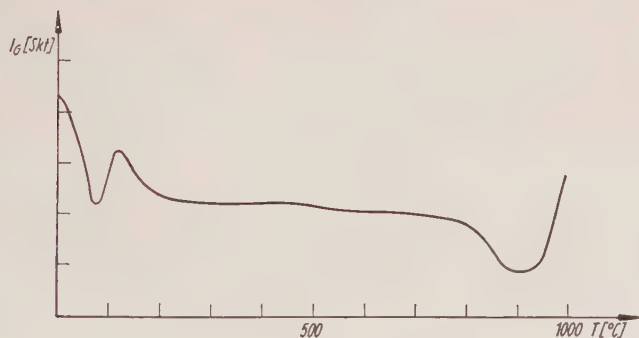


Abb. 8. DK-Kurve von Kieselgel.

(bis 75°C) relativ leicht und führt zu einem Absinken der DK-Kurve. Mit dem Entweichen des Wassers ist wieder ein DK-Anstieg festzustellen.

5. T o n e. Dielektrische und differentialthermoanalytische Messungen wurden an Zettilitzer Kaolin, an einem Ton von Brandis, an Ca- und Na-Bentoniten sowie an einem Kohletonstein durchgeführt. Abbildung 9 zeigt die Gegenüberstellung der DK- und DTA-Aufheizungskurven für Zettilitzer Kaolin. Die Interpretation der DTA-Kurve (Abb. 9 b) bietet keine Schwierigkeit, da sie das für Kaolinit charakteristische Verhalten besitzt. Während aber die DTA-Kurve die Abgabe des adsorptiv gebundenen Wassers bei etwa 100°C lediglich durch einen sehr schwachen endothermen Effekt andeutet, kommt dieser Vorgang in der DK-Kurve (Abb. 9 a) wesentlich deutlicher zum Ausdruck. Beim Aufheizen werden die H_2O -Moleküle aus ihrem adsorbieren Zustand gelockert, so daß dadurch ein Anstieg der DK bewirkt wird. Danach sinkt die DK wesentlich unter den Ausgangswert

ab. Bei etwa 200° C ist dieser Prozeß beendet, und die DK nimmt einen konstanten Wert an. Der Strukturzerfall bei etwa 600° C wird durch die DK-Messung nicht erfaßt. Zwischen 800° und 900° C erfolgt mit zunehmender Leitfähigkeit (Abb. 10) ein Absinken der DK. Die Wider-

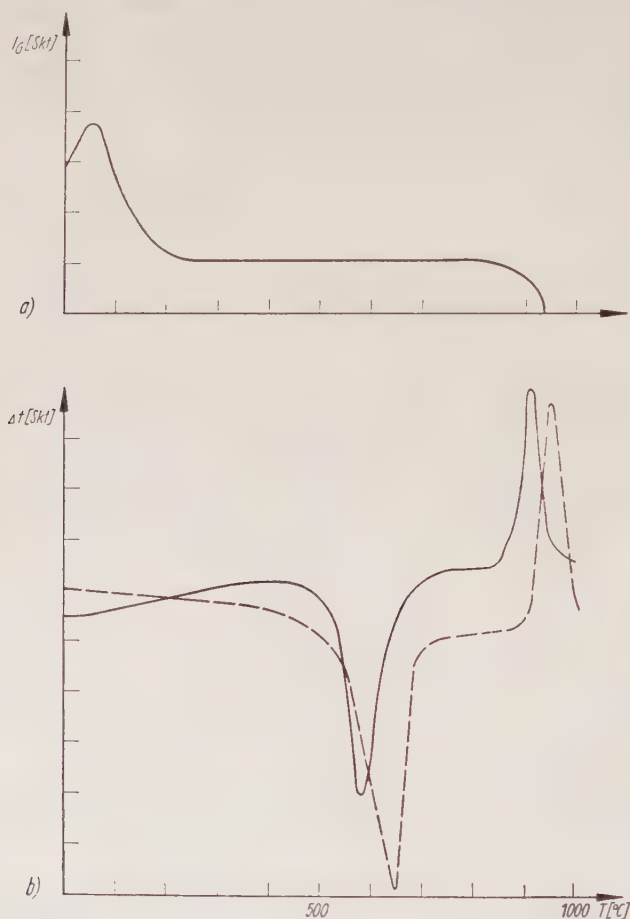


Abb. 9. DK-Kurve (a) und DTA-Kurve (b) des Zettlitzter Kaolins.
(Gestrichelte Kurve nach Heinze [4].)

standsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur wurden mit einem Megohmmeter durchgeführt, an das die DK-Meßzelle angeschlossen wurde.

Der untersuchte Ton von Brandis stellt ein Gemenge von Halloysit, Kaolinit und Quarz dar. Die DTA- und DK-Aufheizungskurven sind in Abbildung 11 wiedergegeben. Die H_2O -Moleküle des Halloysits entweichen bei 50° C, wobei der Halloysit in Metahalloysit übergeht. Diese

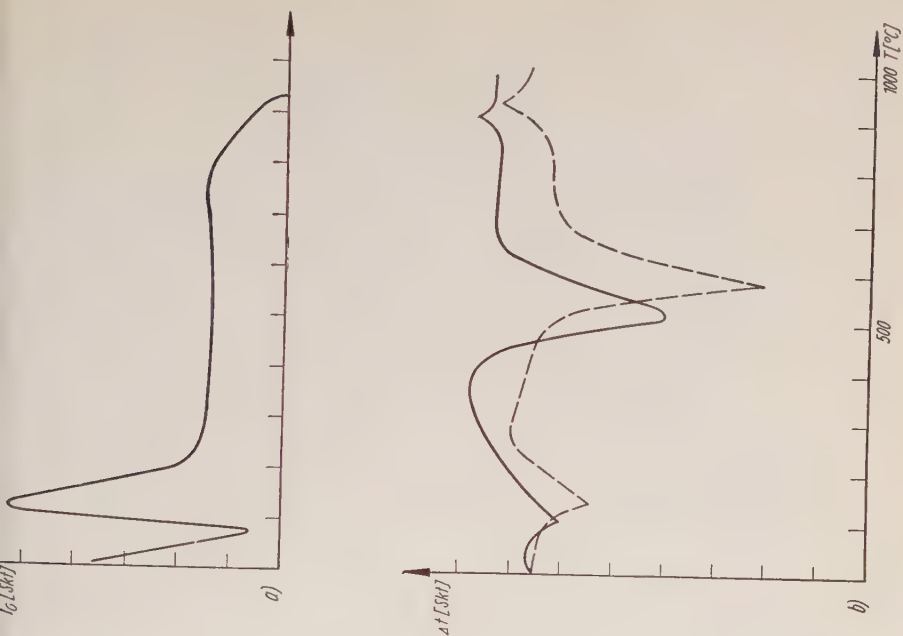


Abb. 11.
DK-Kurve (a) und
DTA-Kurve des
Tons von Brandis.
(Gestrichelte Kurve
nach Heinze [4].)

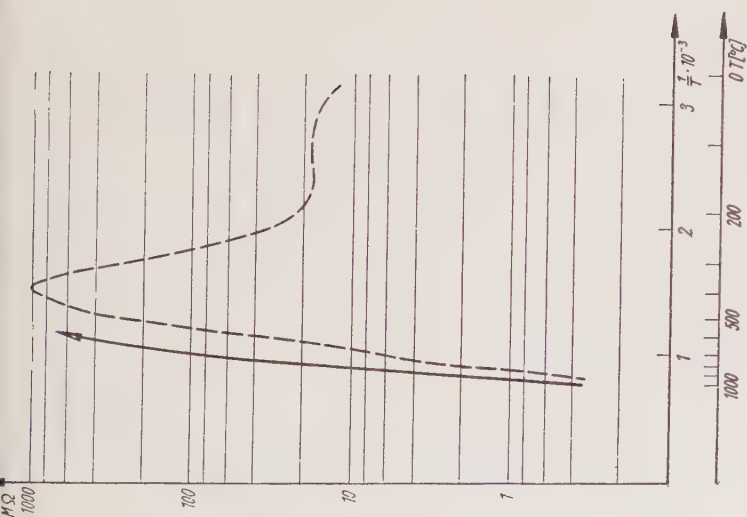


Abb. 10. Widerstandskurve des Zettlitzer Tons.
(Gestrichelte Kurve: Aufheizung!)

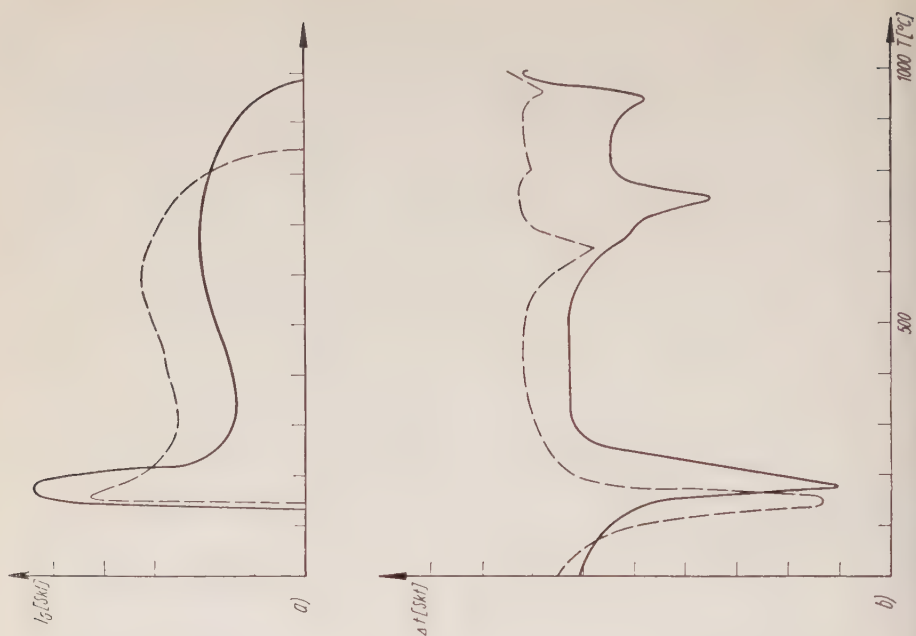


Abb. 13.
DK-Kurven (a) und
DTA-Kurven (b) von
Bentonit.
(Ausgezogene Kurven:
a-Bentonit;
gestrichelte Kurven:
Na-Bentonit.)

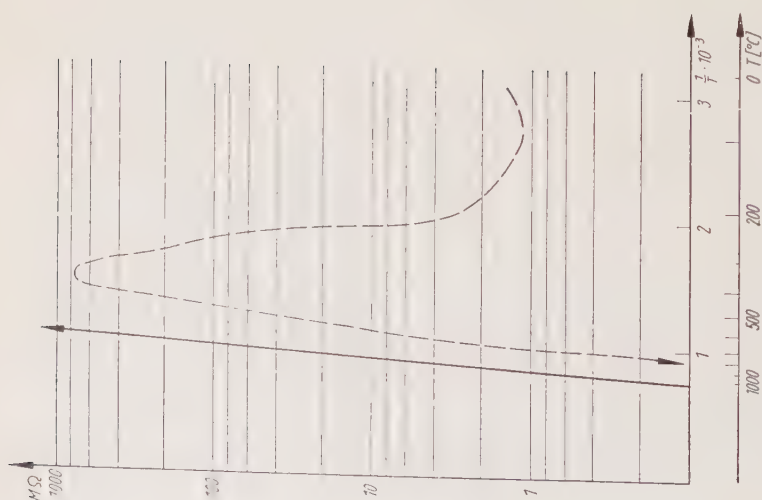


Abb. 12. Widerstandskurve des Tons von Brandis.
(Gestrichelte Kurve; Aufheizung!)

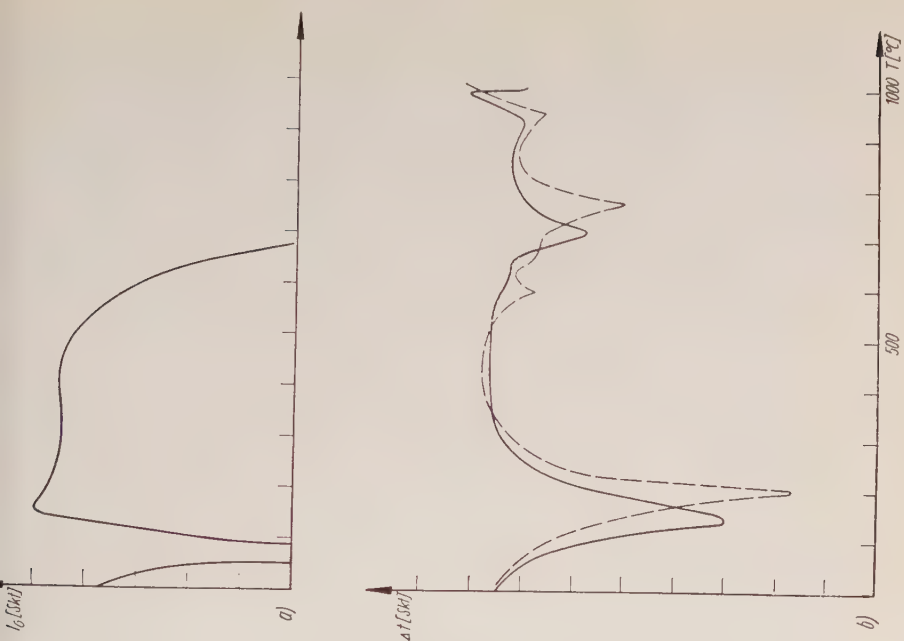


Abb. 15.
DK-Kurve (a) und
DTA-Kurven (b) von
Kohlestein.
(Gestrichelte Kurve
nach Heinze [4].)

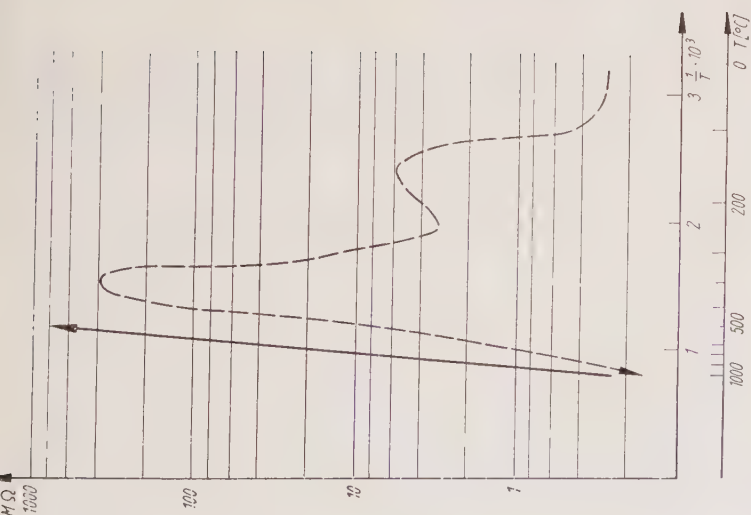


Abb. 14. Widerstandskurve des Ca-Bentonits.
(Gestrichelte Kurve: Aufheizung!)

Reaktion wird von der DTA als endothermer Effekt erfaßt und von der DK-Kurve ebenfalls registriert. Der bis 75° C auftretende Abfall der DK-Werte geht dabei mit einer Zunahme der Leitfähigkeit parallel (vgl. Abb. 12). Der nun bis 110° C erfolgende Anstieg der DK-Kurve könnte der Lockerung des restlichen adsorbierten Wassers zugeordnet werden, dessen Abgabe schließlich durch das Absinken der DK-Werte markiert wird. Wie beim Zettlitzer Kaolin wird der Gitterzerfall bei 600° C von der DTA, nicht aber von der DKA erfaßt.

Abbildung 13 zeigt die aufgenommenen DTA- und DK-Aufheizkurven des Ca- und Na-Bentonits. Die Abhängigkeit von der Art des austauschbaren Kations macht sich bereits in dem für die Wasserabgabe verantwortlichen DTA-Effekt bemerkbar, der für Ca-Bentonit bei 180° C, für Na-Bentonit bei 150° C liegt. Bei den gleichen Temperaturen erreichen die DK-Kurven Maximalwerte. Während die DTA-Effekte sich zwar in ihrer Lage, kaum aber in Form und Größe unterscheiden, sind bei den DK-Kurven deutliche Abweichungen zu erkennen. Das DK-Maximum liegt beim Ca-Bentonit höher als beim Na-Bentonit. Außerdem übertrifft der DK-Abfall des Ca-Bentonits den des Na-Bentonits nahezu um das Dreifache. Diese Abweichungen entsprechen den von Spauszus (11) beschriebenen Abstufungen im Hydratationsverhalten in Abhängigkeit von den austauschbaren Kationen. Die Abgabe der OH-Gruppen, die mit einem Gitterzerfall gekoppelt ist, bewirkt einen endothermen DTA-Effekt bei 650° C (Na-Bentonit) bzw. bei 750° C (Ca-Bentonit). Im gleichen Temperaturgebiet durchläuft die DK ein flaches Maximum. Offenbar sind die sich hierbei abspielenden Prozesse nur durch die Mitwirkung der austauschbaren Kationen ganz zu verstehen.

Auch bei den Bentoniten fällt die DK-Kurve bei etwa 900° C stark ab, während gleichzeitig die Leitfähigkeit beträchtlich ansteigt (Abb. 14).

Von einer eingehenderen Diskussion der experimentellen Ergebnisse, wie sie sich etwa bei Verarbeitung der umfangreichen Untersuchungen von Schwiete und Franzen (10) ergeben würde, soll hier abgesehen werden.

Die DTA-Reaktionen des untersuchten Kohletonsteins von Vrdnik bei Belgrad (Jugoslavien) entsprechen erwartungsgemäß denen der Bentonite (Abb. 15 b). Der wiederum mit einem Anstieg der Leitfähigkeit verbundene Abfall der DK-Kurve (Abb. 15 a) setzt beim Kohletonstein bereits bei 450° C ein.

Vergleicht man die DKA für die verschiedenen Tone (Abb. 9 a, 11 a, 13 a, 15 a), so zeigt sich, daß der temperaturabhängige DK-Verlauf für eine analytische Auswertung hinreichend charakteristisch ist.

6. Abhängigkeit der DK vom Quellungszustand der Tone. Außer den DK-Messungen an Tönen wurden Versuche über die Abhängigkeit der DK vom Quellvermögen der Tone durchgeführt,

die eine spezielle Vorbehandlung der Proben erforderten. Um definierte Ausgangszustände zu schaffen, wurden die lufttrockenen Proben bei 105°C getempert. Nach Spauszus verändert das Erhitzen auf diese Temperatur die Quelfähigkeit nicht wesentlich. Erst bei höheren Temperaturen kommt es zunehmend zu irreversiblen Veränderungen der Kristallstruktur. Die getemperten Tonproben wurden im Exsikkator bei Raumtemperatur mit gesättigtem Wasserdampf behandelt und anschließend an der Luft getrocknet. Die DK-Kurven für den Zettlitzer Kaolin nehmen bei verschiedenen Quellzeiten grund-

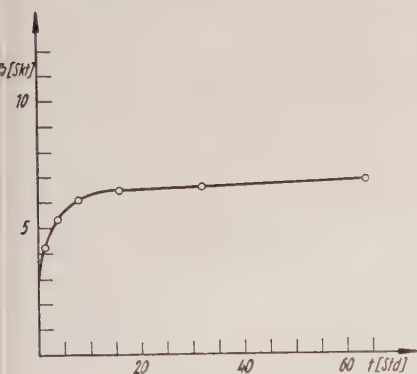


Abb. 16. Abhängigkeit der Höhe des DK-Maximums bei 50°C von der Quelldauer beim Zettlitzer Kaolin.

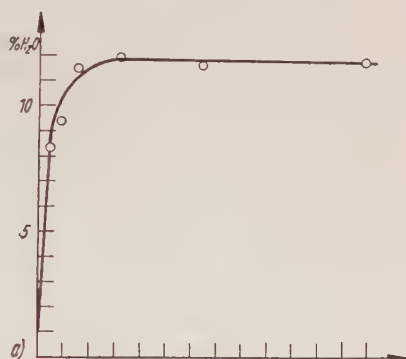
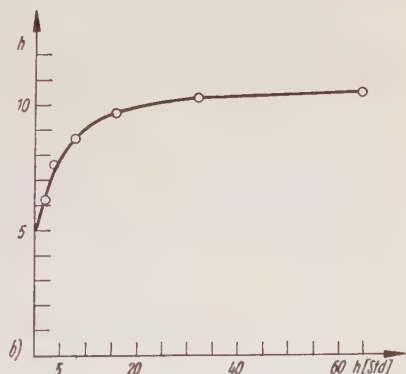


Abb. 17. Prozentuale Wasseraufnahme (a) und Höhe des DK-Maximums (b) als Funktion der Quelldauer beim Ca-Bentonit.



sätzlich den in Abb. 9a dargestellten Verlauf. Das Maximum bei 50°C wächst jedoch mit steigender Quellzeit an (Abb. 16).

Bei den Versuchen über das Quellvermögen und die damit verbundenen DK-Änderungen des Ca-Bentonits wurde die beim Quellvorgang jeweils aufgenommene Wassermenge bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Lagen der Kurvenmaxima, die Spitzenhöhen und die Wassergehalte in Abhängigkeit von der Quelldauer zusammengestellt (vgl. Abb. 13 a).

Die Höhe des DK-Maximums steigt mit zunehmender Quellzeit zunächst rasch an, um dann ab etwa 15 Stunden Quelldauer einen

Quellzeit in Std.	Lage des Max. in °C	Spitzenhöhe in Skt.	Wasseraufnahme in mg/g Subst.	Wassergehalt in Prozent
—	180	8,0	—	—
0	210	5,0	0	0
2	205	6,3	86,0	8,5
4	190	7,6	99,2	9,5
8	177	8,7	113,6	11,5
16	160	9,8	111,0	12,0
32	152	10,4	111,5	11,9
64	145	10,6	111,5	11,9

konstanten Wert anzunehmen (Abb. 17 b). Dieser Verlauf geht mit der Wasseraufnahme in Abhängigkeit von der Quelldauer (Abb. 17 a) parallel. Zu einem tieferen Verständnis der Vorgänge gelangt man, wenn man die Höhe des DK-Maximums gegen den Wassergehalt aufträgt (Abb. 18). Die Kurve steigt mit wachsendem Wassergehalt zunehmend an. Das bedeutet offenbar, daß die Bindungsfestigkeit der H_2O -Moleküle von etwa 12% Wassergehalt an absinkt. Der steile DK-Anstieg entspricht dann dem Übergang vom „gebundenen“ zum „freien“ Wasser und fällt daher konsequenterweise mit der Beendigung der Wasseraufnahme zusammen. Auch in der Temperaturverschiebung

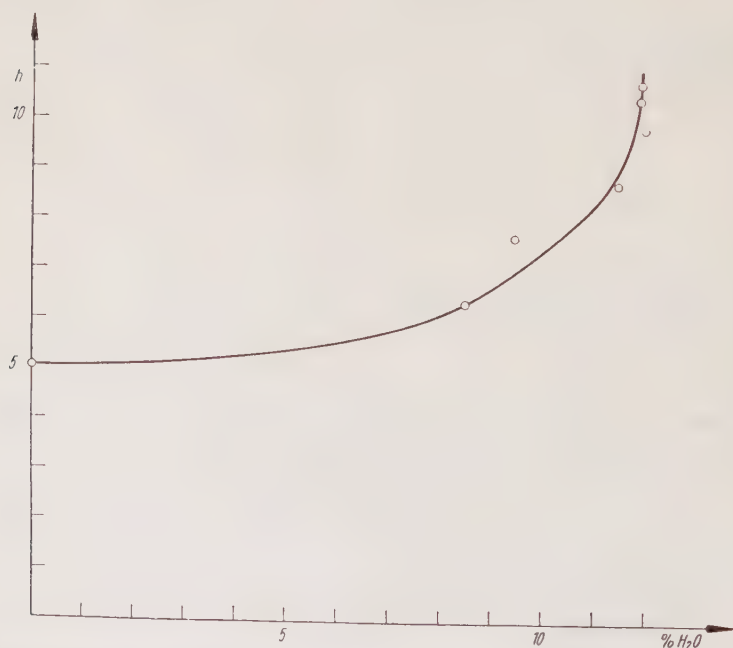


Abb. 18. Höhe des DK-Maximums in Abhängigkeit vom Wassergehalt beim Ca-Bentonit.

des Maximums (Abb. 19) in Abhängigkeit vom Wassergehalt kommt der Einfluß der Bindungsfestigkeit zum Ausdruck.

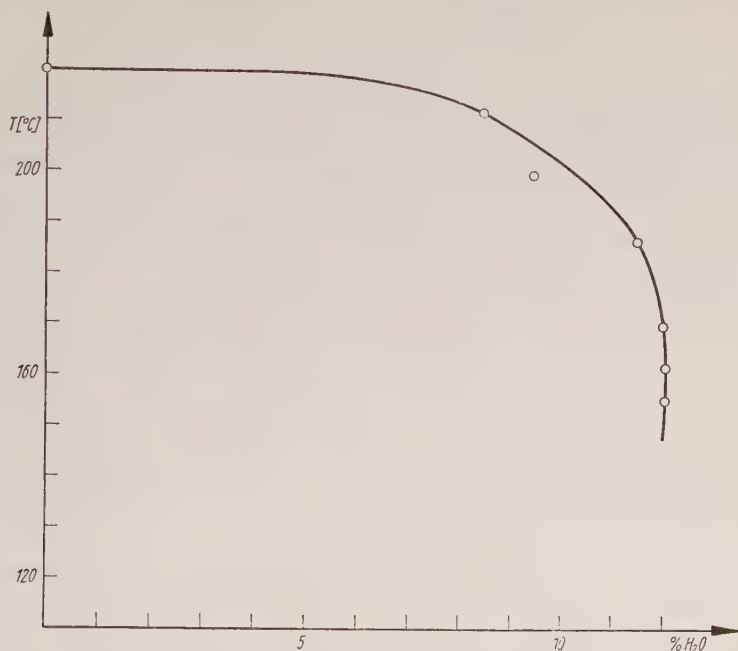


Abb. 19. Temperaturlage der DK-Maxima in Abhängigkeit vom Wassergehalt beim Ca-Bentonit.

Als Resultat dieser Untersuchungen zeichnet sich die Möglichkeit ab, durch temperaturabhängige DK-Messungen aus der Spitzenhöhe der DK-Maxima auf das Ausmaß der innerkristallinen Quellung zu schließen.

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Es wird über dielektrische Messungen berichtet, die an Mineral- und Kristallpulvern im Temperaturbereich von 20 bis 1000° C durchgeführt wurden. Als Arbeitsgerät diente ein DK-Meter nach Oehme Typ 600 RL und eine eigens für diese Untersuchungen konstruierte Meßzelle. Zur Auswertung der DK-Kurven wurden jeweils unter den gleichen Bedingungen aufgenommene DTA-Diagramme herangezogen.

Zur Ermittlung des Einflusses von Umwandlungen und Zersetzungsreaktionen auf den DK-Verlauf wurden als Versuchsmaterialien Quarz, Aragonit, Calcit und Boracit gewählt. Es zeigte sich, daß die $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -Umwandlung beim Quarz (deplazive Umwandlung) durch die DKA nicht nachweisbar ist, während die Umwandlung Aragonit \rightarrow Calcit (rekonstruktive Umwandlung) durch eine ausgeprägte Diskontinuität zum

Ausdruck kommt. Die seignetteelektrische Umwandlung des Boracits wird mit großer Deutlichkeit durch eine Unstetigkeit im DK-Verlauf bei etwa 250° C charakterisiert. Die DK von Calcitpulver ändert ihren Wert sprunghaft am Dissoziationspunkt.

Bei der Untersuchung von Wasserabgabe und Wasser-Abspaltung aus OH-Gruppen stellt die temperaturabhängige DK-Messung ein sehr empfindliches Kriterium dar. In diesem Zusammenhang wurden Pulver von Kupfersulfat-Pentahydrat, Aluminiumhydroxyd [γ -Al(OH)₃] und Kieselgel untersucht. Beim Kupfervitriol zeigt sich reproduzierbar eine Abhängigkeit der Meßergebnisse vom Bindungszustand der H₂O-Moleküle.

Weitere Messungen wurden an verschiedenen Tonen (Zettlitzer Kaolin, Ton von Brandis, Bentonite, Kohletonstein) durchgeführt. Auch hier ergab sich die Möglichkeit, durch die DKA die verschiedenen Bindungszustände des Wassers bzw. der OH-Gruppen zu untersuchen. Insbesondere wurde auch die DK-Abhängigkeit vom Quellungszustand der Tone näher verfolgt. Die Versuche am Bentonit zeigten, daß die Höhe der DK-Maxima vom Wassergehalt des Tones abhängt, so daß damit eine Bestimmung des Zwischenschichtwassers grundsätzlich ermöglicht wird. Der Vergleich der Wasseraufnahme in Abhängigkeit von der Zeit und der DK-Maxima in Abhängigkeit vom Wassergehalt gestattet die Schlußfolgerung, daß für die Aufnahme von Zwischenschichtwasser ein oberer Grenzwert existiert. Bei Annäherung an diese Grenze macht sich die Änderung der Bindungsfestigkeit der H₂O-Moleküle in einem starken Anstieg der DK bemerkbar.

Die durchgeführten Experimente, die zunächst als Vorversuche zur Beurteilung der diagnostischen Verwertbarkeit der DKA gedacht sind, haben insgesamt gezeigt, daß rekonstruktive Umwandlungen, Dissoziationsvorgänge, H₂O- und OH-Abspaltungen durch temperaturabhängige DK-Messungen mit Sicherheit erfaßt werden können.

Wir haben Herrn Dr. H. Peibst für zahlreiche wertvolle Ratschläge zu danken.

Literatur

1. Beevers, C. A., and Lipson, H., The crystal structure of copper sulphate pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Proc. Roy. Soc. London A **146**, 570—582 (1934).
2. Deeg, E. und Huber, O., Dielektrische Eigenschaften einiger Tonmassen im Dezimeterwellengebiet in Abhängigkeit vom Wassergehalt. DKG **32**, 261—272 (1955).
3. Gagnebin, S., Recherches expérimentales sur les variations des constantes diélectriques du quartz cristallisé aux températures élevées. Arch. sc. phys. et nat. **5**, 494—495 (1923).
—, Recherches expérimentales sur la variation thermique des constantes diélectrique du quartz cristallisé. Arch. sc. phys. et nat. **6**, 161—210 (1924).

4. Heinze, J., Vergleichende Untersuchungen an Quarz-Ton-Gemischen mit Hilfe differential-thermischer und röntgenographischer Mengenanalysen. Diplom-Arbeit, Min.-Petr. Institut Humboldt-Univ. Berlin (1956).
5. Kleber, W., Dielektrisches Verhalten und Struktur der Kristalle. Heidelberg. Beiträge zur Min. u. Petr. 3, 1—8 (1952).
6. Le Corre, Yves, Étude optique et diélectrique de la boracite. Journ. Phys. et le Radium. 18, 629—631 (1957).
7. Noack, Hildtraut, Temperaturabhängige dielektrische Messungen an Mineralpulvern im Vergleich zu differential-thermischen Untersuchungen. Diplom-Arbeit, Min.-Petr. Institut Humboldt-Univ. Berlin (1960).
8. Palmer, L. S., On the dielectric constant of the water in wet clay. Proc. Phys. Soc. B 65, 674—678 (1952).
9. Pérez, J.-P., Sur la variation avec la température de la constante diélectrique du quartz en HF entre 20° et 700° C. Transformation β . Maclage thermique et démaclage mécanique. Ann. Phys. (12) 7, 238—282 (1952).
10. Schwiete, H. E., und Franzen, G., Beitrag zur Struktur des Montmorillonit. Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 484, 1—75 (1958).
11. Spauszus, S., Dielektrische Messungen an Bentoniten und Kaolinen. Koll.-Ztschr. 152, 121—126 (1957).
12. Stuart, M. R., Dielectric constant of quartz as a function of frequency and temperature. J. appl. Phys. 26, 1399—1404 (1955).
13. Ukai, Y., Thermal investigation of mineral by means of dielectric behaviours. Memoirs of the Coll. of Sc. Univ. Kyoto, Ser. B, 22, 185—198 (1955).
14. Weiß, H., Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der DK an natürlichen Quarz- und Flußspatkristallen. Diplom-Arbeit, II. Phys. Inst. d. Humboldt-Univ. Berlin (1957).

Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum der Humboldt-Universität zu Berlin

Ergebnisse ternärer Zustandsdiagramme des Eisens, angewandt auf Fragen der Kosmochemie

Von **R. Vogel**, Göttingen

Mit 10 Abbildungen im Text

(Mitteilung aus dem Metallographischen Laboratorium
der Universität Göttingen)

V. M. Goldschmidt (1) hat bereits betont, daß für die Beantwortung der Frage nach der Verteilung der Metalle im Erdinnern auf den Eisennickelkern und die Sulfidschicht die Kenntnis einer Affinitätsreihe der Metalle zum Schwefel, bezogen auf Eisen, erwünscht sei. Diese Affinitätsreihe ist heute in weitem Umfang bekannt (2). Für die Erde zwar hat dieselbe etwas an unmittelbarer Bedeutung verloren durch die neuere Vorstellung, daß die Sulfide im Erdinnern mengenmäßig gegenüber den Oxyden und Silikaten sehr zurücktreten müssen und daß von einer umfangreichen Sulfidschicht, welche den Eisennickelkern vom übrigen Teil des Erdkörpers trennt, nicht mehr die Rede sein kann.

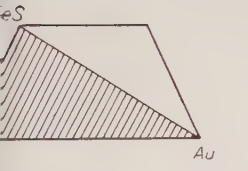
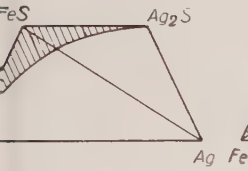
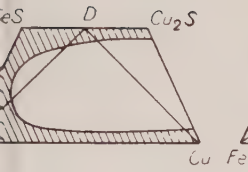
Im Hinblick auf die Meteoriten jedoch, deren Aufbau für den des Erdkörpers als Modell dient, hat die Affinitätsreihe der Metalle zum Schwefel nach wie vor ein großes Interesse, denn hier bietet sich die Möglichkeit, die aus 3-Stoffsystemen abgeleiteten Schwefelaffinitäten mit den vorliegenden Analysen an meteorischem Material zu vergleichen, Übereinstimmung festzustellen oder Unstimmigkeiten aufzuklären und auf dieser Grundlage weitere Aufschlüsse über das meteorische Phasensystem Nickeleisen-Troilit zu gewinnen.

Die Affinität der Metalle zum Schwefel und ihre Verteilung auf die Nickeleisen- und Troilitphase der Meteoriten

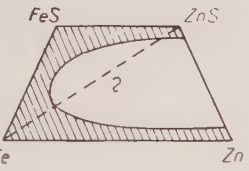
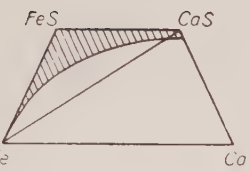
Wenn man Affinitäten vergleichen will, kann man in einfachster Weise so vorgehen, daß man ein Metall mit dem Sulfid eines anderen, etwa Bleiglanz mit Eisen, zusammenschmilzt. Nach altbekannter metallurgischer Erfahrung entstehen Blei und Eisensulfid, Blei wird durch Eisen ausgefällt gemäß der nicht umkehrbaren Reaktion:



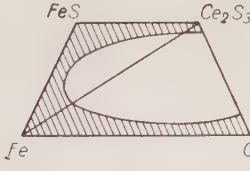
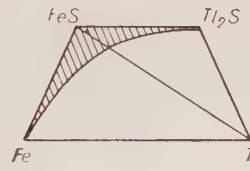
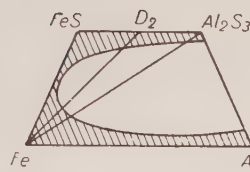
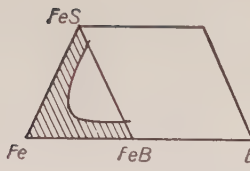
I



II



III



IV

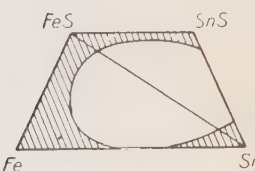
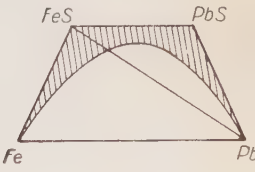
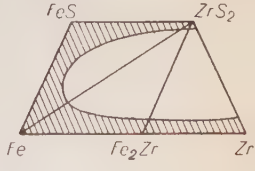
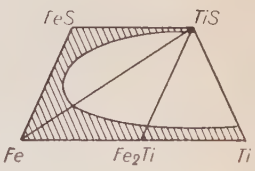
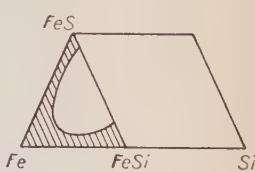
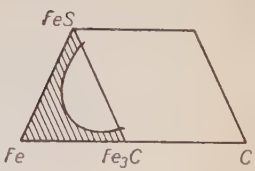


Tabelle 1. Die Aussagen von 3-Stoffsystemen über die Affinität von Metallen und Meta

Blei und Eisensulfid sind im Gleichgewicht, Bleisulfid und Eisen nicht. Damit ist festgestellt, daß Eisen eine höhere Affinität zum Schwefel hat als Blei. Diese einfache Methode führt aber nur unter besonders einfachen Verhältnissen zum Ziel. In komplizierteren Fällen jedoch kommt man nicht umhin, ternäre Zustandsdiagramme auf der Basis Fe-FeS auszuarbeiten. Diese geben uns, besonders beim Auftreten von Verbindungen nicht allein im einzelnen über die Affinitätsbeziehungen Auskunft, sondern auch über die Löslichkeitsverhältnisse, welche die Art der Absonderung der sulfidischen Phase von der metallischen bestimmen.

Dieser Weg, die Ausarbeitung ternärer Zustandsdiagramme, ist vom Verfasser und seinen Mitarbeitern (3) in den letzten 30 Jahren systematisch verfolgt worden, ursprünglich zur Lösung der metallurgisch wichtigen Frage, welche Elemente auf das Eisen entschwefelnd wirken. Das sind natürlich dieselben, die auch in die meteorische Sulfidphase, den Troilit, gehen und dort angereichert werden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Von den hier aufgeführten Systemen sind 21 ternäre Zustandsdiagramme vollständig ausgearbeitet, in den übrigen Fällen ergaben sich die fraglichen Verhältnisse aus Tastversuchen oder im Zusammenhang mit metallurgischen Erfahrungen aus den binären Randsystemen. Die Systeme sind nach der Stellung des Zusatzmetalles im periodischen System geordnet und zeigen in gekürzter schematischer Darstellung lediglich das, worauf es hier zunächst ankommt: die Konoden des Gleichgewichtes zwischen Metall, Sulfid und Verbindungen sowie die Kurven der Mischungslücken im flüssigen Zustand. Die schraffierten Gebiete bedeuten Mischbarkeit im flüssigen Zustand. Intermetallische Verbindungen von geringer Stabilität sind weggelassen.

Aus den Richtungen der Konoden läßt sich die relative Affinität ablesen: wo die Konode vom Eisen zum Sulfid des anderen Metalles verläuft, hat dieses eine größere Affinität zum Schwefel als Eisen, die umgekehrte Richtung, vom Eisensulfid zum anderen Metall, zeigt dessen kleinere Affinität zum Schwefel an. Noch nicht bestimmt ist die Stellung von Molybdän, Niob und Zink. Die freie Bildungsenergie vom ZnS beträgt fast das Doppelte von der des FeS, so daß jedenfalls über die Stellung von Zink kaum ein Zweifel bestehen kann.

So ergibt sich die nachfolgende Affinitätsreihe:

Au, Ag, Sb, Bi, Tl, Pb, Sn, Mo, Nb, W, Ni, Co, Cu, **Fe**, Ti, Zr, Cr, Mn, V, Ce, Al, Zn, Ca.

In dieser Reihe haben alle Metalle links vom Eisen eine kleinere, alle rechtsstehenden eine größere Affinität zum Schwefel als Eisen. Die ersteren wären also in der Eisenphase, als Legierungen mit Eisen, zu erwarten, die letzteren in der des Eisensulfides. Zum Kupfer ist zu

bemerken, daß es je nach dem Mengenverhältnis Fe/Cu/S sowohl in der Metallphase als auch in der Sulfidphase vorkommen kann.

Über die Reihenfolge der Metalle im einzelnen sagt diese Affinitätsreihe nichts aus, da sie sich ja nur auf Vergleichen mit Eisen gründet. Immerhin lassen die Konodenrichtungen in den Systemen mit Nickel, Kobalt und Kupfer deutlich erkennen, daß diese Metalle in der Affinitätsreihe auf der Grenze nahe dem Eisen stehen müssen. Grundsätzlich ließe sich die Reihenfolge ebenfalls ermitteln, indem man etwa Cr und V bezüglich ihrer Affinitäten zum Schwefel durch Ausarbeitung des Systems Cr—V—CrS—VS vergleicht.

Charakteristisch in diesen Sulfidsystemen ist das Vorherrschen von Mischungslücken im flüssigen Zustand: unter 27 Systemen 20. Meist geht die Mischungslücke vom System Zusatzmetall—Sulfid aus.

Eine bemerkenswerte Gruppe bilden diejenigen Systeme, in denen zwischen Eisen und dem Zusatzmetall keine Mischbarkeit besteht, nämlich die mit

Kalzium, Silber, Thallium, Blei, Wismut.

Zinn, das mit Eisen partiell mischbar ist, steht auf der Grenze.

Eine weitere Untergruppe bilden die Systeme, in denen die Mischungslücke durch die Nichtmischbarkeit des FeS mit einer Metalloidverbindung des Eisens verursacht wird. Das sind die Systeme der Metalloide Bor, Kohlenstoff, Silizium, Phosphor.

Im System mit Sauerstoff hingegen geht die Entmischung vom System Fe—FeO aus. Dieses System, obwohl es nicht im Rahmen unserer Betrachtungen liegt, bei denen die Konkurrenz zwischen Schwefel und Sauerstoff ausgeschaltet sein soll, ist hier mit aufgeführt, weil es die sehr bemerkenswerte Tatsache zeigt, daß FeO, im Gegensatz zu den übrigen Metalloidverbindungen des Eisens FeB, Fe₃C, Fe₃P und FeSi, mit FeS im flüssigen Zustand unbegrenzt mischbar ist.

Dieser weit überwiegenden Zahl von Systemen mit Mischungslücken steht gegenüber die kleine Gruppe der mit Fe—FeS unbegrenzt mischbaren Metalle:

Vanadin, Niob, Molybdän, Wolfram, Nickel, Kobalt, Gold.

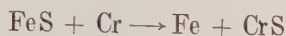
Phasentrennung und Gefügebildung

In Tabelle 2 (S. 37) sind den Ergebnissen der Tabelle 1 die an Meteoriten bekannten gegenübergestellt. Zum Verständnis dieser Vergleichung müssen zunächst einige typische Systeme hinsichtlich der Phasentrennung und Gefügebildung erläutert werden. Dabei werden die Bedingungen, unter denen die Verteilung eines Metalles seiner relativen Affinität zum Schwefel entsprechend auf die Eisen- und Eisensulfidphase zustande kommen kann, an einigen typischen Systemen erläutert. Die folgenden Zustandsdiagramme sind zur besseren Übersichtlichkeit schematisch dargestellt.

1 Chrom

(Al, Ti, Zr, Mn)

In dem System mit Chrom (Tab. 1) zeigt die Richtung der Konode Fe—CrS, daß Chrom eine höhere Affinität zum Schwefel hat als Eisen. Chrom verdrängt also das Eisen aus seinem Sulfid und geht selbst in Sulfid über gemäß der Reaktion:



Da Chrom mit seinem Sulfid im flüssigen Zustand nur sehr wenig mischbar ist, erstreckt sich vom Randsystem Cr—CrS in das ternäre System eine Mischungslücke fK φ , die sich in der Nähe des Randsystems Fe—FeS in einem unteren kritischen Punkte K schließt. Die Mischungslücke bewirkt, daß sich mit wachsendem Schwefelgehalt der Fe—Cr-Legierungen schon im flüssigen Zustand eine sulfidreiche Phase von einer eisenreichen trennt.

Ferner bilden sowohl Eisen mit Chrom als auch ihre beiden Sulfide FeS mit CrS in allen Verhältnissen Mischkristalle. In diesem Falle — und auch bei nur begrenzter Mischkristallbildung — treten im ternären System im allgemeinen nicht die reinen Komponenten als Phasen auf, sondern Mischkristalle derselben. In den vereinfachten Diagram-

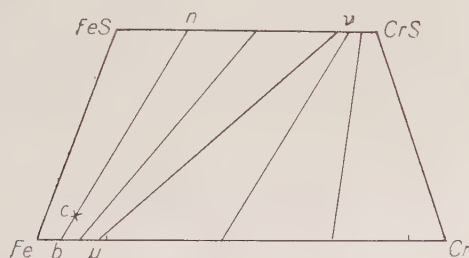


Abb. 1. Konodenverlauf im System Fe-Cr-S.

men der Tabelle 1 ist dieser Umstand nicht berücksichtigt. In Wirklichkeit verläuft die Affinitätskonode im festen Zustand wie in Abb. 1 von einem Fe-reichen Misch-Kristall μ nach einem CrS-reichen Misch-Kristall ν^1).

Dadurch zerfällt die Konzentrationsebene in zwei Teilgebiete

1. Fe-FeS- ν - μ , in welchem metallische Mischkristalle der Reihe Fe- μ mit sulfidischen der Reihe FeS- ν im Gleichgewicht sind.
2. μ - ν -CrS-Cr mit den metallischen Mischkristallen μ -Cr und den sulfidischen ν -CrS.

Da für das meteoritische sulfidhaltige Eisen das System Fe-FeS die Grundlage bildet, kommt hier nur das erste Teilgebiet mit FeS

¹⁾ Diese Abweichungen sind im allgemeinen nur klein und nicht besonders bestimmt worden.

in Betracht. So besteht eine Legierung c in diesem Gebiet aus einer großen Menge des Cr-armen Eisenmischkristalles b und einer kleinen des Cr-reichen Sulfidmischkristalles n (die Mengen verhalten sich umgekehrt wie die Konodenabschnitte en und be). Das Verhältnis der Cr-Gehalte beider Phasen n/b ist der Verteilungsquotient. Einer großen, aber Cr-armen Metallmenge entspricht eine kleine, aber Cr-reiche Sulfidmenge.

Wir wollen jetzt an Hand des Zustandsdiagrammes die Vorgänge verfolgen, welche bei der Abkühlung einer ternären Legierung aus dem flüssigen Zustand zu obigem Ergebnis führen. Hierzu diene Abb. 2, die Projektion des räumlichen Temperatur-Konzentrationsdiagrammes auf die Konzentrationsebene Fe-FeS-CrS-Cr, wobei die Maße im Interesse der Übersichtlichkeit willkürlich angenommen sind. Aus dem-

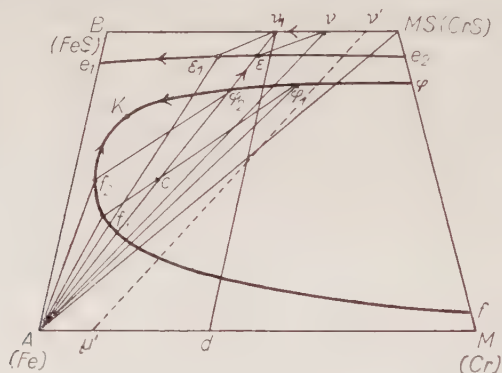


Abb. 2. Kristallisation und Gefügebildung im System Fe-Cr-S (gegenüber Abb. 1 vereinfacht).

selben Grunde ist der einfachere mögliche Grenzfall angenommen, daß als metallische Phase kein Mischkristall, sondern reines Eisen auftritt. fKq ist die Kurve der Mischungslücke bei den Temperaturen des Beginns der Kristallisation, e_1e_2 die eutektische Kurve, welche die eutektischen Punkte e_1 und e_2 der Randsysteme Fe-FeS und Cr-CrS verbindet. Beides sind Raumkurven, auf denen die Pfeile nach sinkenden Temperaturen weisen.

In Abbildung 2 sei eine Fe-Cr-S-Probe von der Zusammensetzung c gegeben. Da dieselbe innerhalb der Mischungslücke liegt, ist sie bereits im flüssigen Zustand gespalten in zwei flüssige Phasen, eine Fe-reiche f_1 und eine CrS-reiche q_1 . Beide Phasen sind an festem Eisen gesättigt, was durch das Konodendreieck Af_1q_1 ausgedrückt wird. Bei Abkühlung beginnt zuerst die Fe-reiche flüssige Phase f_1 zu kristallisieren unter Ausscheidung von Eisen und gleichzeitiger Absonderung von Tropfen der Phase q_1 , während die Fe-reiche flüssige Phase f_1 aufgezehrt wird. Dabei ändern sich die Zusammensetzungen der flüssigen Phase f_1 und

φ_1 in der Richtung auf f_2 und φ_2 und das Konodendreieck $Af_1\varphi_1$ dreht sich um den Punkt A. Wenn es die Lage $Af_2\varphi_2$ erreicht hat, ist die Menge der Flüssigkeit f_2 Null geworden, die Mischung c ist jetzt aufgespalten in die feste Phase Fe und die sulfidreiche flüssige Phase φ_2 . Bei weiterer Abkühlung scheidet sich aus der sulfidreichen Flüssigkeit φ_2 noch ein wenig Eisen ab, wobei sich ihre Zusammensetzung in der Pfeilrichtung ändert, bis sie den Punkt ε der eutektischen Kurve e_1e_2 erreicht hat. Da die sulfidische Restschmelze ε jetzt auch an einem Sulfidmischkristall ν gesättigt ist, endet die Trennung der sulfidischen von der metallischen Phase mit einer eutektischen Kristallisation beider Bestandteile. Dieser Vorgang ist beendet, wenn das Konodendreieck $A\varepsilon\nu$ die Lage $A\varepsilon\nu_1$ erreicht hat. Diese Lage ist dadurch bestimmt, daß die Konode $A\nu_1$ durch den Punkt c geht, was besagt, daß die eutektische Schmelze in ε_1 aufgebraucht ist und daß die Ausgangsmischung c jetzt nur noch aus den beiden festen Phasen Eisen und dem Sulfidmischkristall ν_1 besteht. Dabei hat sich der FeS-Gehalt des Sulfidmischkristalls von ν auf ν_1 erhöht.

Damit ist das Gefüge der Legierung c bestimmt: sie besteht aus primär ausgeschiedenem Eisen und dem Eutektikum ε_1 . Da dessen Zusammensetzung sehr nach der Sulfidseite des Systems verschoben ist, besteht es überwiegend aus dem Sulfidmischkristall ν_1 , während der Eisengehalt nur gering ist. In solchem Falle pflegt das im Eutektikum auskristallisierende Eisen mit dem bereits primär ausgeschiedenen zu verwachsen. Man bekommt dann im Gefüge nur den anderen Bestandteil des Eutektikums, hier die Sulfidpartikel, zu sehen, die sich bei hohen Temperaturen zu tropfenähnlichen Formen abrunden können. Es können aber auch bei ihrer gleichzeitigen Ausscheidung Fe-Partikel von Sulfidpartikeln umwachsen werden. So erklärt sich das Vorkommen von metallischem Eisen im Troilit als Folge der eutektischen Kristallisation Fe-FeS, während andererseits ein typisch eutektisches Gefüge nicht zustande kommt.

Der Übergang von dem Grenzfall der Abb. 2 zu den wirklichen Verhältnissen in Abb. 1 ergibt sich leicht durch die Verschiebung der Konode Fe-CrS in die gestrichelte Lage $\mu'\nu'$. Die Konodendreiecke laufen dann nicht mehr in A zusammen und an die Stelle der Phase A (Fe) mit unveränderlicher Zusammensetzung treten Mischkristalle der Reihe $A\mu'$, deren Chromgehalte während des Kristallisationsvorganges abnehmen, jedoch ohne den Punkt A zu erreichen.

Die Schichtung, welche sich, den Ruhezustand des Systems vorausgesetzt, schon im flüssigen Zustand gebildet hatte, bleibt im Verlauf der Kristallisation im wesentlichen erhalten: die sich ausscheidenden Fe-Kristalle sinken in der leichteren Schmelze zu Boden und vereinigen sich zu der festen Eisenschicht. Dagegen steigen die aus der Fe-reicheren Schmelze abgesonderten leichteren Sulfidtropfen auf und vereinigen sich mit der Sulfidschicht, die dann ihrerseits kristallisiert.

Verbleiben Sulfidtropfen, die sich mit ihrer Schicht nicht vereinigt haben, in der Eisenschicht, so entsteht das bekannte Gefügebild des von Troiliten durchsetzten Meteoreisens.

Der Tropfencharakter des sulfidischen Gefügebestandteiles ist indessen keineswegs sicher, denn wie gezeigt wurde, endet der Erstarrungsvorgang mit der Bildung eines sulfidreichen Eutektikums $\nu_1 A$, es kann sich daher auch um abgerundete Sulfidpartikel dieses Eutektikums handeln. In Wirklichkeit verlaufen aber die Schichtungskurve sowie die eutektische Kurve so dicht an der FeS-CrS-Seite des Systems, daß die Tropfen durchaus dominieren müssen.

2. Vanadin

(Nb, Mo, W, Ni, Co)

Vanadin hat wie Chrom eine höhere Affinität zum Schwefel als Eisen und ebenfalls bilden die beiden Metalle sowie ihre Sulfide lückenlose Mischkristallreihen. Jedoch existiert in diesem System keine Mischungslücke im flüssigen Zustand, vielmehr sind die Komponenten auch im flüssigen Zustand unbegrenzt mischbar. In diesem Falle kann die Absonderung der sulfidischen Phase von der metallischen nur auf dem Wege der eutektischen Kristallisation erfolgen. Wie das geschieht, ist aus Abb. 3 zu entnehmen. $\mu\nu$ ist die Affinitätskonode (im

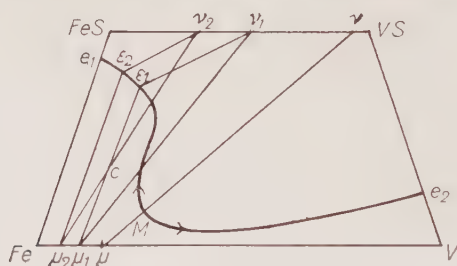


Abb. 3. Kristallisation und Gefügebildung im System Fe-V-S.

Zustandsdiagramm daran erkenntlich, daß ein Schnitt in dieser Richtung durch das Raummodell binären Charakter hat), $e_1 Me_2$ ist die in M durch ein Temperaturmaximum gehende eutektische Kurve. In ihr schneidet sich die Löslichkeitsfläche $e_1 FeS-VS-e_2-M$ der sulfidischen Mischkristalle FeS-VS, die wegen des hohen Schmelzpunktes des Vanadinsulfids (1900°) gegen die Fe-Ecke stark ausgeweitet ist, mit der Löslichkeitsfläche $e_1 FeVe_2 M$ der metallischen Mischkristalle Fe-V.

Eine gegebene flüssige Mischung c beginnt zu kristallisieren mit der Abscheidung eines Fe-V-Mischkristalls μ_1 . Wenn dadurch die Zusammensetzung der Schmelze den Punkt ε_1 der eutektischen Kurve erreicht hat, folgt die eutektische Kristallisation metallischer Mischkristalle $\mu_1 \mu_2$ und sulfidischer Mischkristalle $\nu_1 \nu_2$, wobei der Schwefel-

gehalt der Schmelze weiter zunimmt, der Vanadingehalt sowohl der metallischen als auch sulfidischen Mischkristalle aber abnimmt und das Konodendreieck aus seiner Anfangslage $\mu_1 \varepsilon_1 \nu_1$ in seine Endlage $\mu_2 \varepsilon_2 \nu_2$ gelangt. Diese ist dadurch bestimmt, daß die Konode $\mu_2 \nu_2$ durch c geht, was besagt, daß die eutektische Restschmelze jetzt aufgezehrt, die Kristallisation beendet ist und die Legierung aus einem V-ärmeren Eisenmischkristall μ_2 und einem V-reicheren Sulfidmischkristall ν_2 besteht. Vanadin ist also, seiner Affinität entsprechend, in der Sulfidphase angereichert.

Das Gefügebild erhält, wie schon beim Chrom beschrieben, seinen Charakter dadurch, daß während der eutektischen Kristallisation der metallische Bestandteil des Eutektikums meist mit der metallischen Umgebung verwächst, so daß in dieser nur der sulfidische Bestandteil in Form zerstreuter, meist abgerundeter Partikel zu sehen ist.

In dieser, von Tropfen oft kaum unterscheidbaren Form, erscheint die sulfidische Phase innerhalb der metallischen auch in den übrigen Systemen mit unbegrenzter Mischbarkeit im flüssigen Zustand Nickel, Kobalt, Niob, Molybdän, Wolfram.

3. Titan / Zirkon

Als Beispiel für ein System, in welchem Eisen mit dem Zusatzmetall eine Verbindung eingeht, diene das System mit Titan (vgl. Tab. 1). Hier können je nach den Mengenverhältnissen zwei Reaktionen stattfinden, welche bei Vernachlässigung der begrenzten Mischkristallgebiete an der Fe- und FeS-Ecke vereinfacht lauten:

1. $\text{FeS} + \text{Ti} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{Ti} + \text{TiS}$
2. $\text{FeS} + \text{Fe}_2\text{Ti} \longrightarrow \text{Fe} + \text{TiS}$

Im Konzentrationsbereich Fe-FeS-TiS-Fe₂Ti haben wir ganz ähnliche Bedingungen wie in dem System mit Chrom, so daß auf eine eingehende Beschreibung verzichtet werden kann. Im vorliegenden Fall ist also die intermetallische Verbindung auf die uns hier interessierenden Verhältnisse ohne Einfluß. Ganz anders die intersulfidische Verbindung in dem System mit Kupfer.

4. Kupfer (4)

Durch die Verbindung $\text{FeS} \cdot 2\text{Cu}_2\text{S}$, D in Abbildung 4, werden zwei Reaktionen möglich, wobei wiederum die begrenzte Mischkristallbildung zwischen Metallen und ihren Sulfiden nicht berücksichtigt wird:

1. $\text{Fe} + \text{Cu}_2\text{S} \longrightarrow \text{D} + \text{Cu}$
2. $\text{Cu} + \text{FeS} \longrightarrow \text{D} + \text{Fe}$

Nach der ersten Reaktion hat Eisen, nach der zweiten Kupfer eine größere Affinität zum Schwefel. Im ersten Fall wird Kupfer aus-

sehr bemerkenswert ist, daß ähnlich wie bei der Manganentschwefelung des Roheisens die Mischungslücke durch Beimengen stark erweitert und so die Phasentrennung vollständiger wird. Daß hierbei vor allem der Kohlenstoff wirksam ist, zeigt der gewöhnlich hohe Graphit-Gehalt der Eisensau.

5. Nickel / Kobalt

Wie beim Kupfer bilden auch hier die beiden Sulfide eine Verbindung $2\text{FeS} \cdot \text{Ni}_3\text{S}_2 \cdot \text{D}_1$ in Abbildung 5, die mit Ni_3S_2 Mischkristalle

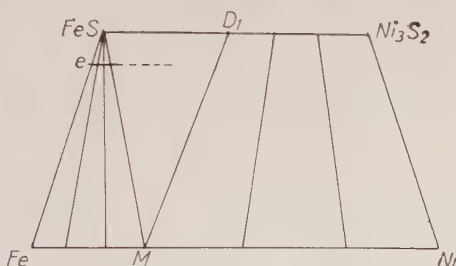


Abb. 5. Das System Fe-S-Ni.

bildet, mit FeS jedoch nicht. Durch die Konoden FeS-M und M- D_1 (M ein Fe-Ni-Mischkristall mit 43% Ni) werden drei Gleichgewichtsfelder abgeteilt:

1. Fe-FeS-M mit zweiphasigem Gefüge aus Mischkristallen FeM und FeS
2. FeS-M- D_1 mit dreiphasigem Gefüge aus M, FeS und D_1
3. M- D_1 - Ni_3S_2 -Ni mit zweiphasigem Gefüge aus metallischen Mischkristallen M-Ni und sulfidischen D_1 - Ni_3S_2 .

Im Felde Fe-FeS- D_1 -M entspricht die Konode FeS-M der Reaktion



Hier hat also das Eisen eine höhere Affinität zum Schwefel: Nickel wird durch Eisen aus seiner Sulfidverbindung D_1 ausgefällt, es entsteht der Eisennickelmischkristall M und FeS. Der Affinitätsunterschied bleibt aber auf das obengenannte Feld der Fe-reichen Legierung beschränkt. Für den Bereich der Ni-reichen Legierung $\text{MD}_1\text{Ni}_3\text{S}_2\text{Ni}$ gilt das im folgenden über das Kobalt Gesagte.

Für das Meteoreisen kommt nur das Feld Fe-FeS-M in Betracht. In demselben erfolgt die Abtrennung von FeS nach vorausgegangener Primärabscheidung von Fe-Ni-Mischkristallen durch eutektische Kristallisation der Restschmelze. Das Eutektikum besteht in der Hauptsache aus FeS. Diese sulfidische Phase enthält aber noch Partikel des metallischen Mischkristalles. Wenn diese bei sehr langsamer Abkühlung mit dem Primärausgeschiedenen restlos verwachsen, so ent-

hält die sulfidische Phase kein Nickel mehr, sondern besteht nur noch aus reinem FeS.

Während sich im Fe-reichen Teil des Systems mit Nickel noch Affinitätsunterschiede bemerkbar machen, ist das System mit Kobalt das einzige, in welchem die Konodenrichtungen keine Unterschiede mehr erkennen lassen: die lückenlose Mischkristallreihe des Eisens mit Kobalt ist mit der ebenfalls lückenlosen der beiden Sulfide FeS und CoS im Gleichgewicht.

Trotzdem muß die Kobaltmenge in zwei im Gleichgewicht befindlichen Mischkristallphasen verschieden sein. So ist eine gegebene Legierung c (Abb. 6) aufgebaut aus metallischen Mischkristallen mit dem

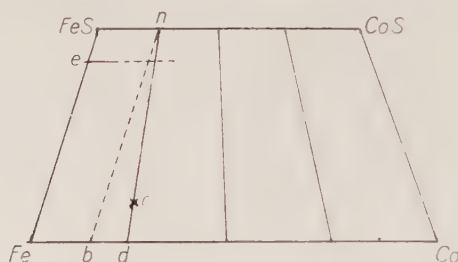


Abb. 6. Das System Fe-S-Co.

Co-Gehalt Fe-d und aus Sulfidmischkristallen mit dem Co-Gehalt Fe-b, Fe-b/Fe-d ist der Verteilungsquotient, Kobalt muß in der Fe-Phase angereichert sein.

Im Gegensatz zum Nickel, wo die sulfidische Phase nach Auflösung des eutektischen Gefüges aus reinem FeS besteht, hinterbleibt hier eine Co-haltige Sulfidphase, weil FeS mit CoS Mischkristalle bildet.

6. Silber

(Bi, Tl)

Einer besonderen Erläuterung bedürfen die Systeme der oben genannten Metalle, die im flüssigen Zustand mit Eisen nicht mischbar sind. In dem System mit Silber (5), Abb. 7, ist bisher nur die Schichtungskurve Fe-m, die sich in Wirklichkeit viel mehr der FeS-Ecke nähert, bestimmt. Die Einzelheiten im Löslichkeitsbereich Fe-FeS-Ag₂S-φ-m mit 2 ternären eutektischen Punkten E₁ und E₂ sind der Theorie entsprechend ergänzt.

Der Affinitätskonode FeS-Ag entspricht die Reaktion



Da sich Silber im flüssigen Zustand mit Eisen und Silbersulfid nicht mischt, so besteht die metallische Schicht aus reinem Silber. Eine Probe c, die in der Mischungslücke und auf der Affinitätskonode liegt,

ist daher im flüssigen Zustand gespalten in eine Silberschicht und eine sulfidische Schicht m, eine Lösung von metallischem Silber in FeS. Kristallisierte Proben innerhalb des Löslichkeitsbereiches Fe-FeS-

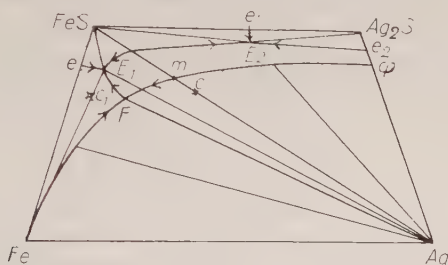


Abb. 7. Das System Fe-S-Ag.

Ag₂S- φ -m-Fe bestehen auf der Konode FeS-Ag aus diesen beiden Gefügebestandteilen, oberhalb kommt als dritter Bestandteil Ag₂S und unterhalb Eisen hinzu. Die sulfidische Schicht enthält also immer metallisches Silber. Eine Probe c₁, deren Ag-Gehalt innerhalb des Löslichkeitsgebietes der Sulfidphase liegt, kristallisiert folgendermaßen: aus der Schmelze scheidet sich Eisen primär solange ab, bis die Zusammensetzung der Restschmelze den ternären eutektischen Punkt E₁ erreicht hat, dann entsteht durch zusätzliche Ausscheidung von FeS und Ag das ternäre Eutektikum E₁.

Man findet also in scheinbarem Widerspruch mit der Affinität Silber — und zwar metallisches — nur in der sulfidischen Phase.

Aber auch im Falle einer Ag-reicheren Legierung c, welche wegen ihrer Lage in der Mischungslücke neben sulfidisch gelöstem auch freies Silber abspalten muß, ist die Menge des freien Silbers noch kleiner als die im Sulfid gelöste. Unter den Verhältnissen der schematischen Abbildung 7 enthält die Legierung c 30% Silber, die sich nach Maßgabe des Mengenverhältnisses der beiden Phasen m-Ag und ihrer Silbergehalte verteilen. Nach der Hebelbeziehung verhält sich Menge m : Menge Ag = 13 : 1, und da der Ag-Gehalt von m $\frac{1}{4}$ von der Menge des freien Silbers beträgt, so verhalten sich die Silbergehalte der Phasen m und Ag wie 13 : 4. Für eine Probe mit 39% Ag werden die Ag-Gehalte beider Phasen gleich und erst nach Überschreitung dieser Grenze wird, wie es die Schwefelaffinität des Silbers erwarten läßt, die Menge des freien Silbers größer als die des sulfidisch gelösten. Aus Abb. 7 ist zu entnehmen, daß für die Abspaltung eines Überschusses von freiem Silber bei Legierungen mit kleinen Schwefelgehalten und entsprechend geringer Sulfidlöslichkeit schon sehr viel kleinere Ag-Gehalte genügen.

Wie das Beispiel des Silbers zeigt, kann ein Metall in der Phase angereichert sein, in der es nach seiner Affinität nicht zu erwarten ist,

nämlich dann, wenn seine Menge im Vergleich zur Löslichkeit gering ist. Die Verteilung auf die beiden Phasen wird dann nicht durch die Affinität, sondern durch die Löslichkeit bestimmt. Beide Eigenschaften sind aus dem ternären Zustandsdiagramm ersichtlich und mit seiner Hilfe können die Unstimmigkeiten, welche bezüglich der Verteilung von Silber, Wismut und Thallium auf die meteorische Sulfid- und Eisenphase in der Tat vorliegen, aufgeklärt werden.

8. Metalloide

(B, C, Si, P)

Bor, Kohlenstoff, Silizium und Phosphor verhalten sich gegenüber den Mischungen von Eisen und Eisensulfid völlig analog und erweisen sich mit ihren z. T. sehr stabilen Verbindungen mit Eisen: FeB , Fe_3C , FeSi , Fe_3P als ausgesprochen siderophil. Sie haben die sehr bemerkenswerte Eigenschaft, daß sie schon in kleinen Mengen auf die Fe-FeS-Schmelzen entmischend wirken.

So besteht, wie Abb. 8 zeigt, in dem System mit Phosphor zwischen FeS und Fe_3P eine Mischungslücke $f\varphi$. Die Anreicherung von Phosphor in der metallischen Phase bei der Kristallisation einer P- und S-armen Probe e unter gleichzeitiger Absonderung einer flüssigen sulfidreichen Phase findet wie folgt statt.

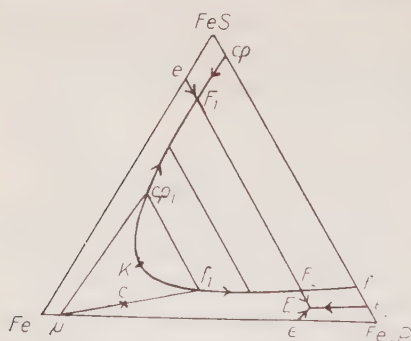


Abb. 8. Das System Fe-S-P.

Hier endet auch die Kristallisation der geringen Menge sulfidischer Tropfen F_1 .

Bei der technischen Entschwefelung des Roheisens durch Mangan sind es vor allem die Beimengungen von Kohlenstoff, Silizium und Phosphor, welche die Mischungslücke im System Fe-Mn-S so erweitern, daß der S-Gehalt des Eisens bis auf die geforderte Grenze von nicht mehr als 0,05% S heruntergedrückt wird.

Die Ergebnisse an Dreistoffsystemen verglichen mit denen an Meteoriten

In Tabelle 2, Spalte 3 sind die Metalle nach ihren aus Tabelle 1 ersichtlichen Affinitäten zum Schwefel, bezogen auf Eisen geordnet

Tabelle 2

freie Bildungsenergie der Sulfide in Kcal/ g Atom	Schmelz- punkte der Sulfide in °C	Affinität der Metalle zum Schwefel bezogen auf Eisen	Anreicherung der Metalle in Meteoriten (8)		Gehalt in Gramm pro Tonne (8)	
			Troilit	Nickel- eisen	Troilit	Nickel- eisen
110	2200	Ca	(Ca)	—	?	?
40	1800	Zn	Zn	—	1530	115
—	—	Al	Al	—	?	?
—	—	Ce	—	—	?	?
—	1900	V	V	—	40	6
45	1620	Mn	Mn	—	460	300
—	1600	Cr	Cr	—	20 000	300
—	1550	Zr	Zr	—	8	?
—	—	Ti	(Ti)	Ti	—	100
—	—	Nb	—	Nb	—	0,2
27	—	Mo	—	Mo	11	16,6
23	1200	Fe	—	—	—	—
19	1130	Cu \geq Fe	Cu	—	600	400
21	1100	Co	—	Co	100	5700
21	787	Ni	—	Ni	1000	84 900
23	—	W	—	W	Spuren	8,1
22	886	Sn	—	Sn	15	100
21	1114	*Pb	—	Pb	20	56
22	460	*Tl	Tl	—	0,3	?
13	756	*Bi	Bi	—	2	0,5
12	546	Sb	Sb?	—	7,8	2,0
5	834	*Ag	Ag	—	18	4
—	—	Au	—	Au	0,5	4

* Sondern sich als zweite flüssige Metallphase vom Eisen ab.

und ihnen die Analysenergebnisse an Meteoriten nach Rankama (8) gegenübergestellt.

Unter Berücksichtigung der Bildungsenergien und Schmelzpunkte der Metallsulfide, jedoch unter Vorrang der Affinität, gelangt man zu folgenden drei Gruppen:

Gruppe I: Kalzium, Zink, Aluminium, Cer, Vanadin, Mangan, Chrom, Zirkon, Titan mit ausgesprochen größerer Schwefelaffinität. Zu dieser Gruppe sind nach neueren Ergebnissen auch Niob und Molybdän zu rechnen.

Gruppe II: Kobalt, Nickel, Kupfer, deren Schwefelaffinität sich von der des Eisens wenig unterscheidet. Von ihnen zeigt Kupfer einen amphoteren Charakter, indem es bei geringer Konzentration in der Sulfidphase, bei hoher in der Metallphase angereichert ist.

Gruppe III: Wolfram, Zinn, Thallium, Blei, Wismut, Silber, Antimon, Gold mit ausgesprochen kleinerer Schwefelaffinität.

Demgemäß müssen die Metalle der I. Gruppe in der Sulfidphase angereichert sein, die der III. in der Eisenphase. In der II. Gruppe der Übergangsmetalle sind Nickel, Kobalt in der Eisenphase zu erwarten, während Kupfer, je nach dem Mengenverhältnis $\text{Fe} : \text{Cu} : \text{S}$ sowohl in der Sulfidphase als auch in der Metallphase angereichert sein kann.

In der Gruppe I nimmt das Kalzium insofern eine Sonderstellung ein, als sein Sulfid in der Form von Oldhamid trotz seiner Löslichkeit im Eisensulfid nur in Steinmeteoriten bekannt ist. Jedoch teilt Goldschmidt unter Hinweis auf unveröffentlichte Versuche mit, daß er Kalzium (und ebenso Aluminium) mit etwa 0,1% auch im Troilit gefunden habe, während er die von I. und W. Noddack behauptete Anreicherung beider Elemente in der NiFe-Phase mit Recht anzweifelt.

In der Tat verweist die Schwefelaffinität von Ca und Al (vgl. Tab. 1) die Hauptmenge dieser Metalle in die Troilitphase.

Auch bei den übrigen Metallen dieser Gruppe: Zink, Vanadin, Mangan, Chrom, Zirkon, Titan werden die Ergebnisse aus den Meteoritenanalysen bezüglich der Verteilung der Metalle durch die Aussagen der Zustandsdiagramme bestätigt. Dagegen bestätigte eine wiederholte Gefügeanalyse der Dreistoffsysteme mit Niob und Molybdän unser früheres Ergebnis, daß die Affinitäten dieser beiden Metalle zum Schwefel größer sind als die des Eisens, während aus den Meteoritenanalysen (vgl. Tab. 2) das Umgekehrte zu schließen wäre. Im Rahmen des meteorischen Vielstoffsystems fände dieser Widerspruch vielleicht ähnlich wie beim Silber seine Erklärung.

In der II. Gruppe, wo die Affinitätsunterschiede nach den betreffenden Zustandsdiagrammen gering, aber doch eindeutig sind, wurden die Metalle Kobalt, Nickel ebenfalls im Einklang mit den Angaben des Zustandsdiagrammes im Nickeleisen angereichert gefunden. Bei dem Ni-Gehalt des Troilit kann es sich, da FeS mit dem Doppelsulfid D_1 kein Mischkristall bildet, nur um den Ni-Anteil im Eutektikum handeln, im Gegensatz zum Gehalt des Troilit an Kobalt, denn dieser wird allein aus der Mischkristallbildung von FeS und CoS verständlich. Im meteorischen Vielstoffsystem kann aber auch mit tropfenförmiger Absonderung gerechnet werden (vgl. S. 33).

Kupfer ist in überraschend großer Menge in der FeNi-Phase gefunden worden (pro Tonne 400 g gegen 600 g im Troilit). Das kann darauf zurückgeführt werden, daß Eisen bei hohen Temperaturen bis 10% Kupfer unter Mischkristallbildung aufnimmt, was in Abb. 4 durch die gestrichelte Linie $\text{D}\mu$ angedeutet ist. Indem das Kupfer bei der Abkühlung größtenteils als kupferreicher Mischkristall μ wieder ausgeschieden wird, gelangt die Legierung in das Feld FeD_r , in welchem der Cu-reiche Mischkristall ν als Gefügebestandteil stabil wird.

Zur III. Gruppe gehört Wolfram, dessen Schwefelaffinität nach dem Zustandsdiagramm ausgesprochen kleiner ist als die des

Eisens, und dementsprechend ist es auch in der meteorischen Fe-Ni-Phase angereichert gefunden worden. Auf Wolfram folgen unvermittelt die niedrig schmelzenden Metalle.

Blei, Zinn und Gold sind erwartungsgemäß im Nickeleisen angereichert, Antimon dagegen im Troilit. Letzteres steht jedoch im Widerspruch zu der geringen Bildungsenergie von Sb_2S_3 . Goldschmidt hat bereits darauf hingewiesen, daß Antimon als siderophiles Element im Nickeleisen zu erwarten sei, und in diesem Sinne entscheidet eindeutig auch das Zustandsdiagramm (Tab. 1).

Entgegen der Erwartung (Tab. 1) sind Thallium, Wismut, Silber im Troilit angereichert. Diese Ergebnisse bestehen aber zu Recht, denn hier läßt sich zeigen, daß der Widerspruch mit der Affinität nur ein scheinbarer ist, indem die Verteilung dieser Metalle durch die besonderen Löslichkeitsverhältnisse im Zusammenhang mit ihren geringen Mengen (vgl. die Erläuterung zum Silber) bestimmt ist. Man sieht nämlich aus der folgenden Zusammenstellung der Gehalte des Troilit und des Nickeleisens an Tl, Bi, Ag, Pb in g Tonne nach Ramkama (8) (Tab. 3), daß Thallium nur im Troilit, im Nickeleisen überhaupt nicht gefunden wurde. Die Gesamtmenge von Tl liegt noch unter der Grenze seiner Löslichkeit im Troilit. Bei Wismut und Silber ist diese Grenze um ein Weniges überschritten, die im Troilit gelöste Menge ist aber größer als die im FeNi gefundene, beide Metalle erscheinen daher im Troilit angereichert, entsprechend einer scheinbar größeren Affinität zum Schwefel. Beim Blei hingegen, dessen Gesamtmenge im Meteoreisen viel größer ist, übersteigt seine Menge im Nickeleisen die im Troilit, Blei verhält sich also hinsichtlich seiner Affinität „normal“. Silber, Blei, Thallium, Wismut sollten sich wegen ihrer Nichtmischbarkeit mit Eisen und ihrer Mischbarkeit untereinander als besondere metallische Phase von der NiFe-Phase abgesondert haben. Diese Metalle wären in Anbetracht ihrer geringen Mengen im Nickeleisen als *Tropfchensuspension* zu erwarten.

Der Nickelgehalt der meteorischen Eisenphase konnte bei den obigen Vergleichen vernachlässigt werden, da er die Affinitäts- und Gleichgewichtsverhältnisse nicht wesentlich verändert. An die Stelle von Eisen treten seine ihm ähnlichen Mischkristalle mit Nickel, welche wie das reine Eisen mit FeS eutektisch kristallisieren und das Zusatzmetall meist in Form ternärer Mischkristalle aufnehmen, ausgenommen die mit Eisen und Nickel flüssig nicht mischbaren Metalle Silber, Thallium, Wismut und Blei.

Die aus Analysen an meteorischem Material abgeleitete Verteilung der Metalle auf die NiFe- und Troilitphase wird also durch die Aussagen der ternären Zustandsdiagramme über die Affinitäten der Elemente zum Schwefel praktisch lückenlos bestätigt und die scheinbare Unstimmigkeit bei den Metallen Silber, Thallium und Wismut als Folge der im Verhältnis zu ihrer Löslichkeit geringen Mengen aufgeklärt.

Über die Existenz und relative Dicke einer Sulfidschale im meteorischen Weltkörper und die absolute Dicke der tellurischen Sulfidschale

Die Betrachtung von Dreistoffsystemen auf der Basis Fe-FeS hatte ergeben, daß im wesentlichen zwei Arten der Phasentrennung in Frage kommen:

1. Im Falle einer Mischungslücke die Abtrennung einer sulfidreichen von einer eisenreichen flüssigen Phase. Dieser Fall gewinnt Bedeutung, wenn man versuchen will, die Frage nach dem Mengenverhältnis der Sulfid- und Metallphase und damit nach der Existenz einer Sulfidschicht zu beantworten.
2. Beim Fehlen einer Mischungslücke die eutektische Abscheidung der Sulfidphase aus einer sulfidreichen Restschmelze. Dieser Vorgang folgt gewöhnlich dem ersten. Für sich allein erklärt er die Sulfidabsonderung in den Systemen mit V, (Nb, Mo), W, Ni, Co.

Will man diese Ergebnisse auf das meteorische System NiFe-FeS anwenden, so ist vor allem zu berücksichtigen, daß es sich hier um ein Vielstoffsystem handelt, in welchem allerdings die Menge sämtlicher Metalle nur etwa 2% des Nickeleisens beträgt. Sie spielen also in dem Hauptsystem Fe-FeS gewissermaßen nur die Rolle von Beimengungen, und im Dreistoffsystem kommt daher nur ein sehr kleines Konzentrationsgebiet in der Eisenecke in Betracht. Obwohl aber die Beimengungen z. T. außerordentlich klein sind (vgl. Tab. 4), werden sie doch die Löslichkeitsverhältnisse beeinflussen. In welcher Richtung, dafür bildet die Manganentschwefelung des Roheisens das klassische Beispiel: im System Fe-Mn-S hat die genaue Festlegung der Mischungslücke ergeben, daß der Schwefelgehalt der Eisenphase noch 1% beträgt und erst durch die Beimengungen des Roheisens, vor allem Kohlenstoff, Phosphor, Silizium, deren Verbindungen mit Eisen auf die Fe-FeS-Schmelze entmischend wirken (vgl. Tab. 1), wird der Schwefelgehalt des Eisens auf den technisch geforderten sehr kleinen Wert von 0,05% herabgesetzt. Die Tendenz zur Entmischung im flüssigen Zustand, welche in Tabelle 1 in der großen Anzahl von Systemen mit Mischungslücke zum Ausdruck kommt, zeigt sich auch bei einzelnen Tastversuchen. So wurde durch Zusatz von Phosphor zu einer Legierung aus Fe, Ni, S und ferner durch Mangan zu einer Fe-W-S-Legierung eine Trennung in zwei Schichten, eine metall- und eine sulfidreiche erzielt. Diese Versuche weisen daraufhin, daß nicht nur die Metalloide (bzw. ihre Verbindungen mit Eisen), darunter vor allem der Phosphor mit seiner verhältnismäßig großen Menge von 0,3%, auf das flüssige schwefelhaltige Eisen entmischend wirken, sondern daß auch Metalle und unter diesen sicherlich Kalzium, Silber, Thallium, Blei, Wismut in den wenigen

Systemen mit unbegrenzter Mischbarkeit im flüssigen Zustand Mischungslücken hervorrufen können. Dann wird als Gesamtwirkung aller Beimengungen im meteorischen Vielstoffsystem eine allgemeine und weitgehende Entmischung möglich und man kann dasselbe vereinfachend auffassen als ein Dreistoffsystem auf der Basis Fe-FeS, in welchem die Summe aller Beimengungen, quasi als dritte Komponente, eine sehr umfassende Mischungslücke erzeugt¹⁾.

Wenn man die Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustand als Hauptursache der Phasentrennung im meteorischen System NiFe-Troilit betrachtet, die Troiliteinschlüsse also als Tropfen auffaßt, so entsteht die Möglichkeit, etwas über das Mengenverhältnis von NiFe und Troilit und über die mögliche Existenz einer Sulfidschicht im meteorischen Weltkörper auszusagen.

Es fragt sich: repräsentiert der Troilit, dessen Menge etwa 0,1% des Nickeleisens beträgt, die Gesamtmasse der Sulfidphase oder ist deren Menge größer, in welchem Falle die Troilittropfen nur zufällig im NiFe verbliebene Reste derselben wären. Das hängt vom Schwefelgehalt des Systems ab. Ist derselbe so klein, daß er noch innerhalb des Löslichkeitsbereiches, d. h. noch außerhalb der Mischungslücke liegt, so stellt die Summe der Troiliteinschlüsse die Gesamtmasse der Sulfidphase dar. Die Troilite können dann Sekundärtropfen oder auch abgerundete eutektische Partikel sein. Übersteigt aber der Schwefelgehalt die Löslichkeitsgrenze, fällt er in den Bereich der Mischungslücke, so kann die Gesamtmasse der Sulfidphase größer sein und sie könnte über dem NiFe eine Schicht bilden.

Der Schwefelgehalt des Systems läßt sich aus dem Teilungsquotienten berechnen. In Abbildung 9 wird angenommen, daß in

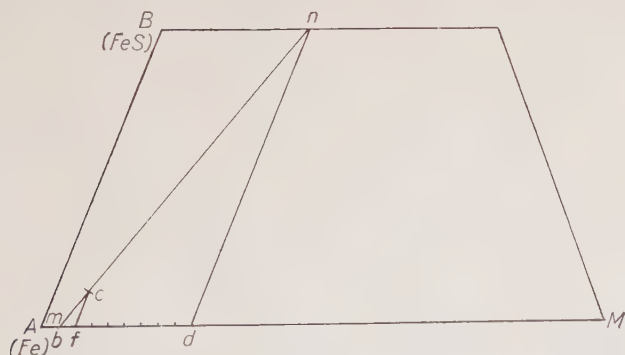


Abb. 9. Schema der Bestimmung des Schwefelgehaltes aus den Verteilungsquotienten.

¹⁾ Inzwischen haben in dieser Richtung fortgesetzte Versuche am Hauptsystem Fe-S-Ni bereits ergeben, daß im quaternären System mit 1% Mn eine in sich geschlossene Mischungslücke auftritt, deren Erweiterung durch andere Elemente zu erwarten ist.

einem Dreistoffsystem auf der Basis Fe-FeS ein Metall M nach dem Teilungsquotienten Sulfid Eisen = 7 : 1 auf diese beiden Phasen verteilt ist. Ab entspreche dem Gehalt der Eisenphase und Ad dem der Sulfidphase an M. Da die Konzentrationsdifferenz $Ad - Ab = bd$ sich im Verhältnis 7 : 1 auf die beiden Phasen n und m verteilen soll, so ist $Ab + \frac{1}{8} bd = f$ der M-Gehalt der ternären Legierung e, welche in die beiden Phasen m und n gespalten ist. Zieht man von f aus die Parallele zur Seite AB, so gibt ihr Schnitt mit der Konode mn, deren Richtung durch Ab und Ad festgelegt ist, die Zusammensetzung der ternären Legierung. Ihr Schwefelgehalt, der uns hier interessiert, ergibt sich aus der Beziehung $fe : bf = AB : bd$ zu $fe = bf \cdot AB/bd$.

Im obigen Beispiel war angenommen, daß das Metall M eine größere Affinität zum Schwefel hat als Eisen. Für ein Metall mit kleinerer Schwefelaffinität läßt sich der Schwefelgehalt des Systems auf ganz entsprechende Weise finden.

Tabelle 3

Metall	Gramm pro Tonne im	
	Troilit	NiFe
Sn	15	100
Pb	20	56
Tl	0,3	—
Bi	2	0,5
Ag	18	4

Tabelle 4

Metall	mittlerer Gehalt in %		Verteilungs- quotient Troilit/Eisen	berechneter Schwefel- gehalt des Systems in %
	Troilit	Eisen		
Chrom	2	0,03	70 : 1	0,5 (Goldschmidt)
„	0,12	0,024	30 : 1	1,1 (Noddack)
Zink	0,15	0,01	15 : 1	2,3
Vanadin . . .	0,004	0,0006	7 : 1	4,4
Zinn	0,0015	0,01	1 : 7	4,3
Nickel	0,1	7,8	1 : 80	0,3

Durchschnitt: 2,1% S

Auf diesem Wege wurden aus den Verteilungsquotienten für Chrom, Zink, Vanadin, Zinn, Nickel nach Goldschmidt und Noddack (7) die in Tabelle 4 verzeichneten S-Gehalte berechnet. Dieselben ergeben für das meteorische System NiFe-FeS einen mittleren Schwefelgehalt von 2,1%.

Die Abhängigkeit des Verteilungsquotienten vom Schwefel-Gehalt des Systems ist ersichtlich: Großen Konzentrationsunterschieden eines

Metalles in den beiden Phasen entsprechen kleine, und kleinen Konzentrationsunterschieden große Schwefelgehalte des Systems Nickeleisen-Troilit. Demgemäß ergibt ein entgegengesetzt gleiches Verteilungsverhältnis z. B. von Vanadin und Zinn, von denen das erstere entsprechend seinem Verteilungsquotienten 7:1 in der Sulfidphase angehäuft ist, das letztere mit dem Quotienten 1:7 in der Eisenphase, einen übereinstimmenden Schwefelgehalt des Systems von 4,4% bzw. 4,3%.

Diese Beziehung ergibt sich auch geometrisch aus Abb. 10. Hier ist für ein Metall M der Verteilungsquotient 4:1 und für ein

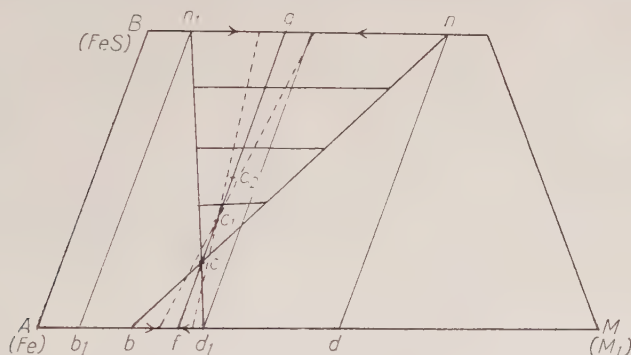


Abb. 10. Abhängigkeit der Verteilungsquotienten vom Schwefelgehalt.

zweites M_1 der Quotient 1:4 angenommen. Demgemäß ist die Konzentration von M in der Sulfidphase Ad, in der Metallphase Ab, die Konzentration von M_1 in der Sulfidphase Ab₁, in der Metallphase Ad₁. Damit ist auch die Konode bn für M und d_1n_1 für M_1 festgelegt, und ihr Schnittpunkt c gibt die gemeinsame Zusammensetzung der beiden Phasensysteme, womit auch der Schwefelgehalt fc der gleiche ist.

Würde sich die Zusammensetzung c der beiden Phasensysteme bc_n und d_1cn_1 so ändern, daß ihr Schwefelgehalt wächst, während ihre Gehalte an M bzw. M_1 konstant bleiben, so würde sich der Schwefelgehalt c auf der Parallelen fg zur Seite Fe-FeS in der Richtung auf g verschieben, was bedeutet, daß die Menge der Sulfidphase zu-, die der Eisenphase abnimmt. Da die Phasenzusammensetzungen b und n bzw. d_1 und n_1 mit dem Punkt, der die Zusammensetzung des Systems bezeichnet (c), immer auf einer Geraden liegen müssen, haben die Konoden bei dem vergrößerten Schwefelgehalt des Systems c_1 die durch Strichelung angedeutete Lage angenommen, d. h. die Konzentrationsunterschiede von M bzw. M_1 in der Sulfid- und in der Eisenphase sind kleiner geworden, und wenn der Schwefelgehalt des Systems den Wert g erreicht hat, sind die beiden Konoden in fg zusammengefallen. Die Menge der metallischen Phase ist Null geworden, das Metall M bzw. M_1 ist vollständig in Sulfid über-

führt und die Sulfidphase g, welche jetzt die Gesamtmasse des Systems repräsentiert, besteht aus den beiden Sulfiden FeS und MS bzw. M_1S . Diese Transformation, gleichzeitig angewandt auf ein Metall M mit größerer und ein Metall M_1 mit kleinerer Schwefelaffinität als Eisen, zeigt, daß die Wirkung zunehmenden Schwefelgehalts in beiden Fällen die gleiche sein muß.

Der Verteilungsquotient ist also nicht allein durch die Affinität bestimmt, sondern er ist auch eine Funktion des Schwefelgehaltes des Systems Nickeleisen-Troilit: die Konzentrationen eines Metalls in der Sulfid- und Eisenphase sind um so verschiedener, je kleiner der Schwefelgehalt des Systems ist und werden einander ähnlicher, wenn der S-Gehalt wächst.

Damit erklärt sich auch die große Verschiedenheit der von Goldschmidt und Noddack für Chrom gefundenen Verteilungsquotienten: der Wert 70:1 von Goldschmidt ergibt einen Schwefelgehalt von 0,5,0%, der von Noddack 30:1 den rund doppelt so großen von 1,10% für das System FeNi-FeS . Goldschmidt (4) führte diesen Unterschied auf die Beobachtung zurück, daß kleine Troilitknollen mehr Chrom enthalten als große, in denen der Chromgehalt „verdünnt“ sei. Im letzten Fall war also die zur Verfügung stehende S-Menge größer als im ersten.

Daß nicht die Affinitätsunterschiede allein den Verteilungsquotienten bestimmen, zeigen in ausgesprochener Weise seine Werte 80:1 für Nickel und 60:1 für Kobalt, welche allein als Folge der Affinität nicht zu erwarten wären, da die Zustandsdiagramme nur geringe Affinitätsunterschiede gegenüber Eisen erkennen lassen.

Dagegen werden diese Werte verständlich aus der großen Menge von Nickel und Kobalt, welche die aller übrigen dem Meteoreisen beigemengten Metalle weit übertrifft, während die zur Verfügung stehende Schwefelmenge so gering war, daß nur ein kleiner Teil der beiden Metalle in Sulfid übergehen konnte. Es darf also nicht aus einem großen Unterschied in der Verteilung eines Metalles auf die FeNi- und Sulfidphase auf die Größe des Affinitätsunterschiedes Fe/Metall geschlossen werden.

Eine wichtige Leistung des Verteilungsquotienten liegt also darin, daß er Unterschiede der Affinitäten erkennen läßt. Jedoch ist er kein unmittelbares Maß für diese Unterschiede, weil er durch die Menge und die Löslichkeit des betreffenden Elementes mitbestimmt wird. Diese Abhängigkeit kann, wenn die Menge des Metalles kleiner ist als seine Löslichkeit, dazu führen, daß es in einer anderen Phase angereichert gefunden wird, als es seine Schwefelaffinität erwarten läßt. Thallium, Wismut, Silber sind hierfür Beispiele, zu denen wahrscheinlich auch Titan, Molybdän und Niob zu rechnen sind. Hingegen sind die Aussagen des ternären Zustandsdiagrammes, welches zugleich mit der Affinität auch die Löslichkeitsverhältnisse darlegt, eindeutig

Aus der Verschiedenheit der Teilungsquotienten in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt kann auf eine ungleichmäßige Verteilung des Schwefels bzw. des Troilit im Nickeleisen geschlossen werden. Dieselbe ist auch bekannt und ist die Ursache so verschiedener Ergebnisse wie die von Goldschmidt und Noddack bezüglich des Verteilungsquotienten von Chrom. Als Beispiel dafür, welche Verhältnisse hinsichtlich der Verteilung und gegenseitigen Berührung der meteoritischen Eisen- und Sulfidphase in Betracht gezogen werden müssen, könnte das Eisen von Willamette (9) angeführt werden, wenn man annehmen darf, daß die großen rundlichen Höhlungen, von denen diese gewaltige Eisenmasse durchsetzt und durchlöchert ist, ursprünglich von der Sulfidphase ausgefüllt waren, die beim Fall des Meteoriten durch Ausschmelzen oder später durch Verwitterung verlorengegangen ist.

Die Daten der Tabelle 4 weisen deutlich darauf hin, daß der Schwefelgehalt des gesamten meteorischen Systems NiFe-FeS wesentlich höher ist, als er sich aus der Menge des Troilit im Nickeleisen ergibt. In der Tat folgt aus den Daten der Tabelle 4 als Mittel ein Schwefelgehalt von 2,1%, entsprechend einem FeS -Gehalt von 5,7%, also das 57fache von dem im Meteoreisen gefundenen Troilit.

Es darf als sicher angenommen werden, daß dieser hohe FeS -Wert innerhalb der Mischungslücke liegt, und wenn man die Mischbarkeit Sulfid-Metall hier als verschwindend klein annimmt, so muß sich, abgesehen von den wenigen im Nickeleisen zerstreuten Troiliteinschlüssen, praktisch die ganze Menge der Sulfidphase unter Bildung einer Sulfidschicht von der Metallphase getrennt haben. Auf einen meteorischen Weltkörper von Kugelform berechnet ergibt sich daraus die Dicke der Sulfidschale zu 3% vom Radius des Eisenkerns.

Unter obiger Voraussetzung wäre das der mögliche Höchstwert. Eine gewisse Löslichkeit von Sulfid in der Metallphase im flüssigen Zustand ist jedoch wahrscheinlich. Das hat zur Folge, daß die Masse der sulfidischen Phase gegenüber der metallischen kleiner werden muß. Am Schema eines ternären Systems mit Mischungslücke erkennt man leicht, daß mit zunehmender Löslichkeit von Sulfid in der Metallphase, d. h. bei Verengung der Mischungslücke, das Verhältnis der Konodenabschnitte, welche den Phasenmengen umgekehrt proportional sind, sich so verschiebt, daß die Masse der metallischen Phase größer, die der sulfidischen kleiner wird. Im meteorischen Phasensystem muß daher bei vorhandener Löslichkeit die Masse der Sulfidphase, und damit auch die Dicke der Sulfidschale, kleiner sein als bei fehlender, also kleiner als 2,1%. Ferner zeigt sich, daß eine Trennung in 2 flüssige Phasen nur möglich ist, wenn der Schwefelgehalt des Systems innerhalb der Mischungslücke liegt, die Löslichkeit von Sulfid in der Metallphase also kleiner ist als der Schwefelgehalt, der im Falle des meteorischen Phasensystems FeNi/FeS zu 2,1% berechnet wurde. Wie groß die

Löslichkeit ist, bleibt unbekannt, jedoch läßt sich angeben, daß sie größer als 0 und kleiner als 2,1% Schwefel sein muß, denn wenn sie diesen Wert, den Schwefelgehalt des Systems, erreichte, so würde die Masse der sulfidischen flüssigen Phase Null, und es könnte sich keine sulfidische Schicht mehr absondern. Daß eine solche Absonderung stattgefunden hat, beweist aber die Tropfenform des Troilit.

Während für den meteorischen Weltkörper nur das Mengenverhältnis der metallischen und sulfidischen Phase angegeben werden kann, ist im Falle der Erde mit dem bekannten Radius ihres Eisennickelkerns von 2900 km die Masse dieser Phase gegeben, so daß sich auch die Masse der Sulfidphase berechnen läßt. Setzt man hier das gleiche Mengenverhältnis der Metall- und Sulfidphase voraus wie im meteorischen Weltkörper, so ergibt sich unter der Annahme völliger Nichtmischbarkeit der Metall- und Sulfidphase die Dicke der tellurischen Sulfidschale zu 87 km als Maximalwert für den Fall völliger Unlöslichkeit. Bei vorhandener Löslichkeit wird dieser Wert noch kleiner.

Als unterster Teil der auf den Eisenkern folgenden umfangreichen Übergangszone hat also der tellurische Sulfidmantel nur den Charakter einer Sulfidhaut. Dies Resultat ist einerseits auffallend verschieden von dem früher angenommenen Umfang der Sulfid-Oxydschicht von 1700 km, andererseits schließt es sich in Anbetracht der in unsere Ableitung eingehenden Unsicherheiten überraschend gut den neueren Ergebnissen von Gutenberg und Richter (10) sowie von Buddington (11) an, wonach die Unstetigkeit der Erdbebenwellen in der Gegend von 2900 km Tiefe nur eine sehr dünne, von Buddington auf etwa 20 km geschätzte Sulfidschicht zuläßt.

Zusammenfassung

Aus ternären Zustandsdiagrammen auf der Basis Fe-FeS ergeben sich die Affinitäten der Elemente zum Schwefel, bezogen auf Eisen, und führen zu einer umfassenden Affinitätsreihe. Dieselbe bestätigt und berichtigt in Einzelfällen (Ag, Bi, Tl, Sb) die aus den Verteilungsquotienten abgeleitete Verteilung der Metalle auf die Nickeleisen- und die Troilit-Phase des meteorischen Systems.

Über die Größe der Affinitätsunterschiede sagen die Zustandsdiagramme nichts aus und ebensowenig kann aus den Verteilungsquotienten darauf geschlossen werden, weil diese, wie das Zustandsdiagramm zeigt, auch von den Mengen- und Löslichkeitsverhältnissen abhängen.

Charakteristisch ist für die ternären Systeme der Tabelle 1 das Vorherrschen von Mischungslücken im flüssigen Zustand. Die Trennungsbedingungen der Sulfid- und Metallphase werden an Beispielen und zusammenfassend erörtert. Blei, Thallium, Wismut, Silber sind

einzelnen oder unter sich legiert, in der meteorischen Eisenphase in Form von Tröpfchen zu erwarten.

Aus den Verteilungsquotienten läßt sich der Schwefelgehalt des meteorischen Systems FeNi-FeS berechnen und daraus das Mengenverhältnis der beiden Phasen im meteorischen Weltkörper ableiten, wenn in dem meteorischen Vielstoffsystem eine allgemeine, weitgehende Trennung der flüssigen NiFe- und FeS-Phase stattgefunden hat. Das gleiche Mengenverhältnis beider Phasen in der Erde vorausgesetzt, ergibt sich für das Erdinnere in großer Annäherung an neuere Vorstellungen eine sehr dünne Sulfidschicht von weniger als 87 km Dicke.

Literatur

1. Goldschmidt, V. M., Die geochemischen Verteilungsgesetze der Elemente. II. Kristiania 1924, S. 11.
2. Vogel, R., Dreistoffsysteme auf der Basis Fe-FeS und ihre Anwendung. Transactions of Chalmers University, Göteborg 1943, Nr. 18.
3. Vogel, R., und Mitarbeiter, Archiv für das Eisenhüttenwesen. Dreistoffsysteme: Fe-S-Ni 3, 769 (1929); Fe-S-C 4, 549 (1936); Fe-S-P 4, 613 (1930); Fe-S-Mn 11, 41 (1937); Fe-S-Cr 11, 47 (1937); Fe-S-V 12, 261 (1938); Fe-S-Si 14, 455 (1940); Fe-S-Zr 15, 413 (1941); Fe-S-Al 15, 551 (1941); Fe-S-B 17, 271 (1943); Fe-S-Ca 18, 195 (1944); Fe-S-Ti 19, 65 (1944); Fe-S-Co 24, 133 (1953); Fe-S-W (noch nicht veröffentlicht); Fe-S-O: Festschrift für A. Hedvall, Göteborg 1948, S. 597; Fe-S-Cr (II): N. I. Min. 175 (1950); Über Troilit, Chemie d. Erde 15, 371 (1945).
4. Fe-S-Cu: Schlegel, H., und Schüller, A., Zeitschr. f. Metallkunde 43, 421 (1952).
5. Fe-S-Ag: Guertler, W., und Lüder, E., Metall u. Erz 21, 65 (1924).
6. Fe-S-Sb: Lange, W., und Schlegel, H., Zeitschr. f. Metallkunde 42, 257 (1951).
7. Goldschmidt, V. M., Bildungsenergien der Sulfide. Geochemistry A. Muir, Oxford 1954, S. 14.
8. Rankama, K., und Sahama, T., Geochemistry. Chicago 1949.
9. Heide, F., Kleine Meteoritenkunde. Verlag Springer, 1934, S. 67.
10. Gutenberg, B., und Richter, C., Beiträge zur Geophysik 54, 134 (1939).
11. Buddington, A. F., American Mineralogist 28, 119 (1943).

Anwendungsmöglichkeiten geochemischer Prospektion im Bereich der Grube „Bayerland“

Von **Irmin Fruth**, München

Mit 13 Abbildungen im Text und Tafel I—X

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	49
A. Einleitung (Problemstellung)	49
B. Die Grube „Bayerland“	50
1. Lage und geologischer Rahmen	50
2. Die Erzkörper und ihr Stoffbestand	50
C. Kurze Einführung in die Grundlagen der geochemischen Prospektion	51
D. Geochemische Untersuchungen	52
1. Geochemische Untersuchungen von Bodenproben	52
1.1 Probenahme, Aufbereitung und Analyse der Bodenproben	52
1.2 Analysen im unmittelbaren Bereich der Erzkörper	53
1.21 Untersuchung der Schwermetallgehalte in den verschiedenen Bodenhorizonten	53
1.22 Untersuchung der Schwermetallgehalte quer zu den Erzkörpern	54
1.3 Analysen in der vermuteten Weitererstreckung der Erzkörper	59
1.4 Analysen im Gebiet der Bienhöhe	60
2. Geochemische Untersuchungen von Pflanzenproben	61
2.1 Probenahme und Analyse	62
2.2 Ergebnisse der Untersuchungen	63
3. Geochemische Untersuchungen von Bohrkernen der Bienhöhe	64
3.1 Bearbeitung der Bohrkerne	64
3.11 in petrographischer Hinsicht	64
3.12 in erzmikroskopischer Hinsicht	67
3.13 in chemischer Hinsicht	73
3.2 Ergebnisse dieser Untersuchungen	77
E. Untersuchungen über Diffusionsvorgänge in den Phylliten	78
1. Allgemeine Einführung in die Vorgänge beim viscosen Fluß und bei der Diffusion	78
2. Experimentelle Ermittlung des Diffusionskoeffizienten in den Bohrkernproben	79
3. Diskussion der möglichen Wanderungsvorgänge unter Berücksichtigung des errechneten Diffusionskoeffizienten	83
4. Diskussion der Bedingungen, unter denen geochemische Anomalien überhaupt entstehen können	88
F. Zusammenfassung der Ergebnisse	91
G. Literatur	93

Vorwort

Die Anregung zu vorliegender Arbeit kam von meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr.-Ing. A. M a u c h e r, dem ich jegliche Unterstützung verdanke. Für seine fruchtbaren Anregungen, für sein Verständnis in allen Fragen und für seine strenge Kritik möchte ich ihm sehr herzlich danken.

Die Arbeit wäre nicht möglich gewesen, ohne die finanzielle Hilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der ich an dieser Stelle bestens danke. Anerkennung und Dank auch der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft bezahlten chemisch-technischen Assistentin Frl. I. Pühn für die stets exakte Durchführung von Analysen.

Sehr verbunden bin ich der Leitung der Bergbau-Gesellschaft m. b. H. „Bayerland“ für sachliche und finanzielle Unterstützung und besonders für die Erlaubnis, Proben im Grubengebiet zu nehmen.

Herr Priv. Doz. Dr. B. S t u k e vom physikalisch-chemischen Institut der Universität München unterzog sich freundlicherweise der schwierigen Aufgabe, einen Geologen in Diffusionsvorgänge einzuführen; vielen Dank!

Herrn Prof. Dr. W. v. E n g e l h a r d t bin ich für die Überlassung von Korrekturfahnen seines damals noch unveröffentlichten Buches: Der Porenraum der Sedimente, sehr verbunden.

Sehr herzlich danke ich Herrn Priv. Doz. Dr. H.-J. S c h n e i d e r und allen meinen Freunden, die durch Kritik und anregende Diskussionen die Arbeit förderten.

A. Einleitung

Die ersten großangelegten Prospektionen auf geochemischer Grundlage wurden nach H a w k e s (1957) von den Russen bereits 1932 (F e r s m a n 1939, S e r g e e v 1941) und von den Skandinaviern 1936 (B r u n d i n 1939) erprobt. Nach dem zweiten Weltkrieg setzten die Amerikaner die Entwicklung geochemischer Prospektionsmethoden auf ein Schwerpunktprogramm („geochemical prospecting research by the U. S. Geological Survey“). Ideale Versuchsbedingungen (relativ reiche Erzvorkommen in ariden Gebieten) kamen ihnen dabei zu Hilfe.

Herr Professor M a u c h e r regte im Sommer 1956 an, einmal bei der Grube „Bayerland“ ähnliche Versuche im Rahmen einer Diplomarbeit zu unternehmen. Die Problemstellung war zunächst folgende: „Sind über den bekannten Erzkörpern im Boden Schwermetallanreicherungen festzustellen? Lassen sich Gesetzmäßigkeiten finden, und kann die gewonnene Methode und Erfahrung für eine Prospektion in unbekanntem Gebiet verwendet werden?“ Die Diplomarbeit, deren wichtigste Ergebnisse im folgenden nochmals gebracht werden, schnitt so viele interessante Probleme an, daß eine Weiterführung der Arbeiten im Rahmen einer Dissertation im Herbst 1958 von Herrn Professor

M a u c h e r befürwortet wurde. Das Hauptaugenmerk sollte dabei auf die Verfolgung der Wanderungsphänomene und auf eine genaue Bearbeitung der Bohrungen Bienhöhe, in petrographischer, erzmikroskopischer und geochemischer Hinsicht gerichtet werden. Gerade ein Vertikalprofil von etwa 200 m Tiefe ließ für das Studium der Wandungsvorgänge die günstigsten Bedingungen erhoffen.

B. Die Grube „Bayerland“

1. Lage und geologischer Rahmen

Die Grube „Bayerland“ liegt etwa 6 km südlich Waldsassen/Opf. im nördlichen Oberpfälzer Wald. Sie ist mit Waldsassen durch eine Straße verbunden, auf der das Erz mit Lastwagen zur Bahn transportiert wird.

Die Erzlager sind Bestandteile einer mächtigen Folge tiefordovicianer, epi- bis mesozonal verformter Quarzite und tonig quarzitischer Sandsteine. H. R. v. G a e r t n e r vergleicht die Quarzite mit den Frauenbachquarziten des Schwarzbunger Sattels. Weiterhin konnte er in der näheren und weiteren Umgebung das gesamte Ordoviciu in saxothuringischer Ausbildung nachweisen. Jüngere Sedimente finden sich erst wieder im Tertiär.

Eine ausführliche tektonische Bearbeitung der Erzlager und ihres Nebengesteins bringt S p r o ß (1954).

2. Die Erzkörper und ihr Stoffbestand

Es werden zwei Lager unterschieden, das „Alte“ Lager oder Pyritlager (P.-Lager) und das „Neue“ oder Magnetkieslager (M.-Lager). Beide streichen etwa 60° und schieben mit 30° nach SW ein.

Das syngenetische metamorphe Haupterz des P.-Lagers besteht aus Pyrit, dazu Zinkblende, Kupferkies und Bleiglanz, wenig Magnetkies und untergeordnet Arsenkies. Eine jüngere Stoffmobilisierung brachte örtliche Anreicherungen von blei- und antimonreicheren Paragenesen (M a u c h e r 1939).

Das M.-Lager unterscheidet sich in der Hauptsache vom P.-Lager dadurch, daß es stellenweise bevorzugt aus Magnetkies, Zinkblende, untergeordnet aus Pyrit, Kupferkies, Bleiglanz, Arsenkies und Blei-Antimonsulfosalzen besteht.

Für eine geochemische Untersuchung der die Erzkörper überlagernden Böden stehen also im Stoffbestand der beiden Kieslager genügend „Leitelemente“ oder „pathfinder“ (W a r r e n & D e l a v a u l t 1953 a) zur Verfügung. Als besonders günstig bei solchen Prospektionen haben sich Cu, Zn und Pb erwiesen. Ihr Nachweis ist meist spezifisch, d. h. Anreicherungen von Cu, Zn und Pb sind verbunden mit Pyrit etc., weisen also auf eine gesuchte Kieslagerstätte.

C. Kurze Einführung in die Grundlagen der geochemischen Prospektion

Die schon lange bekannten Verteilungsgesetze und geochemischen Zusammenhänge nach Clarke, Goldschmidt, Vernadski und Fersman bildeten die Grundlage für neue geochemisch ausgerichtete Prospektionsmethoden; deren Ergebnisse wiederum brachten, ausgehend von der reinen Zweckforschung, der Wissenschaft Stoff und Anregung. Dies ist auch der Hauptgrund für die große Anzahl praktischer und theoretischer Arbeiten in neuerer Zeit auf diesem Gebiet.

Es sollen nun kurz (ausführlich in Fruth 1958) die Grundlagen der geochemischen Prospektion und die im Sprachgebrauch üblichen Ausdrücke erläutert werden.

In Gebieten ohne eine lokale Konzentration von Elementen findet man je nach Boden- oder Gesteinsart einen typischen Gehalt von z. B. Kupfer, Zink oder Blei, der in Deutschland Spiegelwert, Normalwert oder Grundkonzentration, meist aber wie bei den Amerikanern „background“ genannt wird. Dieser Ausdruck setzt sich immer mehr durch, da die größte Zahl geochemischer Prospektionsarbeiten z. Z. aus Amerika kommt.

Der „background“ ist jeweils in einem relativ erzfreien Gebiet zu bestimmen. Bei Annäherung an eine Mineralkonzentration steigt der Gehalt bestimmter Leitelemente, wir befinden uns im Gebiet einer sogenannten geochemischen Anomalie. Der Wert, von dem ab man vom Einsetzen einer Anomalie sprechen kann, wird Schwellenwert (threshold der Amerikaner) genannt.

Nach Hawkes (1957) können geochemische Anomalien positiv oder negativ, primär oder sekundär sein. Wir wollen hier nur die positiven, d. h. die den „background“ übersteigenden betrachten. Die primären Anomalien sind genetisch mit den erzbildenden Prozessen verbunden (s. Kap. D. 3.13). Die sekundären Anomalien (s. D 1.2) entstehen durch das Zusammenwirken aszendenter und deszendenter Lösungsumsetzungen nachträglich an der Erdoberfläche. Hierher gehören auch die biogeochemischen Anomalien, die wir später ausführlicher behandeln.

Sehr wichtige Kennzeichen einer echten Anomalie (primär oder sekundär) sind die Größe ihres Kontrasts und ihre Homogenität (Hawkes 1957).

Die Größe des Kontrasts gibt das Verhältnis entweder von Maximalwert zu Schwellenwert oder Maximalwert zu „background“ wieder. Je größer der Kontrast, desto erfolgversprechender die Anomalie (mit Vorbehalten, s. Kap. E).

Das Aushalten über eine größere Erstreckung (mindestens 20 bis 30 m) und das Fehlen von größeren lokalen Schwankungen in der Verteilung des Leitelements bestimmen die Homogenität einer Ano-

malie und damit hauptsächlich ihre Echtheit (keine lokale Verunreinigung).

Bei einer ersten Untersuchung unbekannter Gebiete sind folgende Punkte besonders zu beachten:

1. Der „background“ kann sich, ohne eine Anomalie zu bilden und ohne bei der Prospektion auf eine Lagerstätte zu deuten, stark erhöhen, wenn die Untersuchungen eine metallogenetische Provinz berühren.

2. Der „background“ kann sich verschieben, wenn in einem Gebiet verschiedene Gesteine vorliegen. Der Unterschied zwischen zwei Gesteinen innerhalb einer metallogenetischen Provinz kann, ohne Anomalie, größer sein, als der zwischen einem Gestein innerhalb und außerhalb der Provinz. Verschiedene Bodentypen dürften sich ähnlich verhalten.

Diese kurze Einführung in die Grundlagen der geochemischen Prospektion möge für das Verständnis des Folgenden genügen.

D. Geochemische Untersuchungen

1. Von Bodenproben

1.1 Probenahme, Aufbereitung und Analyse der Bodenproben

Über Einzelheiten der Standortbestimmung, der Probenahme, der Aufbereitung und der Analyse der Bodenproben berichtet die Diplomarbeit Fruth (1958). Hier soll nur kurz das Wesentliche gebracht werden.

Der Probenahme dienten zunächst Schürfe von 120 cm in einem horizontalen Abstand von 10–15 m. Für die Bestimmung der vertikalen Verteilung von Kupfer, Zink und Blei wurden den Schürfen durchgehende Bodenproben von je etwa 500 g je 20 cm von unten nach oben entnommen.

Auf Grund der hierbei gemachten Erfahrungen wurden dann für die Bestimmung der Horizontalverteilung die weiteren Proben über die ganze Tiefe mit einem Handbohrer genommen. Damit erhielt man pro Punkt des Profils je eine einzige Durchschnittsprobe von 0–100 cm.

Die völlig trockenen Proben wurden auf eine Korngröße von $< 0,5$ mm gesiebt. Untersuchungen zeigten, daß der Schwermetallgehalt der Bodenproben nicht von den Siebsätzen (am Anfang Messing, später Kunststoff) beeinflußt wurde. Eine Versuchsreihe, die den Einfluß verschiedener Korngrößen untersuchte, ergab, daß Änderungen von < 1 mm bis $< 0,12$ mm Schwankungen der Kupfer-Zink-Blei-Gehalte nur innerhalb der Fehlergrenzen zeigten (s. auch Hawkes 1957).

Die Spurenanalyse auf Kupfer, Zink und Blei wurde in Anlehnung an Almond & Morris (1951) und Huff (1951) mit Dithizon (Diphenylthiocarbazon) ausgeführt. Die Methode wurde nach der sogenannten visuellen Colorimetrie der Mischfarbe (Iwantscheff

1958) abgewandelt. Da die auftretenden Gehalte (Angaben in gamma $= 10^{-6}$ g pro 1 g Einwaage; nach amerikanischem Vorbild ppm — part per million — genannt) sehr viel kleiner sind, als ganz allgemein in der amerikanischen Literatur (Huff 1951, 1952, Hawkes 1949, Clarke 1953 etc.), war die Bestimmung, besonders nach der auf größere Mengen abgestimmten Methode von Almond & Morris zunächst mit großen Schwierigkeiten verbunden. Erst durch lange Versuchsreihen entwickelten wir die Analysenmethode, die speziell den Böden der Grube „Bayerland“ angepaßt ist (Fruth 1958).

Die rein analytischen Fehlbestimmungen verteilen sich wie folgt: Bei Kupfer $\pm 2,5\%$, bei Zink $\pm 4,5\%$ und bei Blei $\pm 3\%$.

Da die Extraktionsmethode halbquantitativ ist, werden aus den Bodenproben nicht 100% der darin enthaltenen Schwermetalle extrahiert. Ginzburg (1960) gibt z. B. für Blei den mit verdünnter HNO_3 löslichen Anteil mit 60% an. Die ppm-Werte sind also keine absoluten Werte. Dies spielt in unserem Fall aber keine Rolle, da es bei dem Vergleich eines fortlaufenden Profils nicht auf absolute Werte, sondern nur auf immer vergleichbare relative Unterschiede ankommt.

1.2 Analysen im unmittelbaren Bereich der Erzkörper

1.21 Untersuchung der Schwermetallgehalte in den verschiedenen Bodenhorizonten

Zunächst eine kurze Charakterisierung der Böden im Gebiet der Grube „Bayerland“. Es liegen sogenannte Bleicherden (Podsole) mit eintönigem Fichtenbestand und folgender Horizontverteilung vor (in Anlehnung an Laatsch 1957):

$A_0 + A_1$	Horizont (Rohhumus + Humuseinschlammzone)	0— 15 cm
A_2	Horizont (Bleichzone)	15— 40 cm
B	Horizont (Anreicherungszone, Ortserde mit geringer Ortsteinbildung)	40—100 cm
C	Horizont (verwitterter Phyllit) . .	100 cm

Die cm-Angabe der einzelnen Horizonte ist nur größenordnungsmäßig zu verstehen, da besonders der A- und B-Horizont starken Schwankungen unterliegt.

Um einen Einblick in die vertikale Verteilung der Elemente Kupfer, Zink und Blei in den Böden zu bekommen, wurden in den Schürfen der Profile I, II, A und Bi I Proben von 0—120 cm über jede 20 cm entnommen. Die Analysen sollten vor allem zeigen, ob im Bodenprofil bestimmbare Horizonte „Adsorptionszonen“ für die einzelnen Schwermetalle bilden. Für eine spätere Probenahme (1 Probe pro Profilmittel) wäre dies sehr wesentlich gewesen.

Betrachten wir Tafel I und Tafel III oben, so sehen wir zunächst ein relativ uneinheitliches Bild. Wir trennen die Profile in zwei Gruppen, in | ungestörte und in gestörte, die über vererztem Gebiet liegen (schwarzer Kreis im Nullpunkt).

Im Bereich der K u p f e r k u r v e erkennen wir bei den ungestörten Böden ganz allgemein ein Absinken der Werte in Richtung C-Horizont, wobei jedoch oft ein Minimum bei etwa 20 cm (etwa Grenze A₁-A₂-Horizont) liegt, das auch oft in Richtung A₀-A₁ verschoben sein kann (I-1, II-4, -5, A-2). Im B-Horizont steigt die Kurve manchmal kräftig an (I-1, -2, II-2, -3, -5, A-2, -5). Die gestörten Böden lassen ein Ansteigen der Werte in Richtung C-Horizont erkennen (I-3, -5, A-3, -4).

Die Bodenprofile A-1, -2 und evtl. auch I-2 und II-1 sind unter Umständen durch Grubenabwässer verunreinigt.

Die Z i n k k u r v e n zeigen meist in Richtung C-Horizont ihr Minimum und oft im A₁-Horizont eine gewisse Anreicherung (I-1, -2, -6, II-1, -4, A-6, -7, Bi I-C, -D), die manchmal auch im oberen B-Horizont liegt (II-2, -3, -5, A-5, -6, Bi I-A, -B).

Über vererztem Gebiet steigt der Zinkwert in Richtung C-Horizont meist wieder etwas gegenüber dem B-Horizont an. Das Zink läßt sich jedoch besonders schwer auf bestimmte enge Horizonte fixieren.

Die B l e i k u r v e zeigt (bis auf Profil A) ein äußerst unruhiges Bild. Die Werte der mehr oder weniger ungestörten Proben sinken in Richtung C-Horizont und haben ihren Maximalwert meist im A₀-A₁-Horizont (besonders gut zu sehen bei A-1 bis A-8). Profil Bi I-B, das bei 160 cm Tiefe anstehenden Limonit eines kleinen Eisernen Hutes erreicht, zeigt einen kräftigen Anstieg, ebenso I-3 und I-5 über dem Eisernen Hut des Pyritlagers im unteren B-Horizont.

Integrierend über alle Profile und Kurven zeigt sich, daß die Verteilung sehr unregelmäßig, ein Absinken der Werte in Richtung C-Horizont zu verzeichnen und eine Probenahmetiefe von 80—100 cm erforderlich ist, um einen guten Durchschnittswert zu erhalten. Zeichnet man z. B. ein Bild der Profile mit einem gemittelten Wert nur bis in 40 cm Tiefe, so können etwa vorhandene Anomalien nicht eindeutig identifiziert werden, die Kontraste werden zu schwach. Dieses Ergebnis steht ganz im Gegensatz zu H a w k e s (1957), der gut mit einer Probenahmetiefe von 15 cm auskommt.

Die Böden im Gebiet der Grube „Bayerland“ zeigen in groben Zügen oft ein ähnliches Bild, wie sie W a l t h e r (1956) für den Oberharz beschreibt. Seine Werte liegen jedoch um das 5- bis 10fache höher.

1.22 Untersuchung der Schwermetallgehalte quer zu den Erzkörpern

Die ersten beiden Profile (I und II) wurden am NE-Ende des Pyritlagers im Gebiet des Eisernen Hutes genommen, da hier die höchsten

Spurengehalte zu erwarten waren. (Zur Lage der Profile siehe Übersichtskarte.)

Profil I (Tafel II) zeigt bei Kupfer, Zink und Blei einen starken Anstieg über eine Erstreckung von etwa 50 m. Die Maxima liegen direkt über dem Eisernen Hut.

Profil II (Tafel II) zeigt bei Kupfer und Zink eine ähnliche Verteilung, jedoch mit geringeren Gehalten. Die Bleikurve verläuft unregelmäßig.

Von einem Profil III noch weiter NE wurde abgesehen, da der Zweck der beiden Profile erreicht war, nachzuweisen, daß überhaupt eine Anreicherung über einem Erzkörper unter diesen speziellen Umständen im Boden stattfindet.

Die nächsten Untersuchungen sollten zeigen, bis in welche Tiefe sich die bekannten Lagerstättenteile nachweisen lassen. Das Pyritlager ließ sich leider zu diesem Zweck nicht nach SW verfolgen, da über dem ganzen höheren Lagerstättenbereich des P.-Lagers ein ausgedehnter Abwasserteich eine Probenahme unmöglich macht. So blieb nur das M.-Lager, das ebenfalls übertage durch Bohrungen und einen Abwassergraben verseucht ist, der zu den Klärteichen führt.

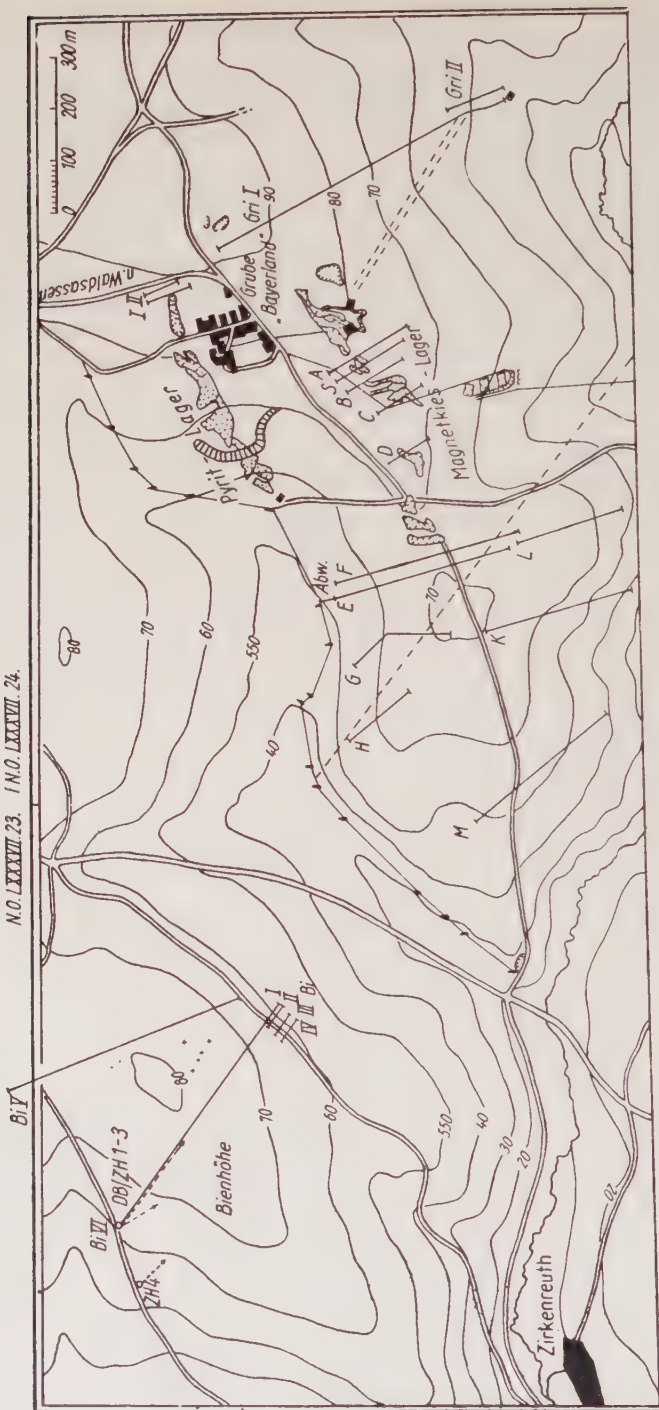
Die Proben der Profile A (über der 59 m Sohle), B (über der 78 m Sohle), C (über der 96 m Sohle) und D (über der 160 m Sohle) wurden zwar noch Schurfgräben entnommen, die Proben aber nicht mehr alle 20 cm (nur bei A) analysiert, sondern für jeden Profilpunkt eine Probe von 0—100 cm gemischt.

Die Bestimmung des Blei war mit der alten Methode (Almond & Morris 1951, visuelle Colorimetrie der Einfarbe mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für Dithizon) so schwierig, daß bei Profil A—D ursprünglich nur auf Kupfer und Zink analysiert wurde. Erst 1958 wurde mit der neuen Methode nach Iwantscheff (1958) (visuelle Colorimetrie der Mischfarbe mit Chloroform als Lösungsmittel für Dithizon) das Blei von Profil A und C nachbestimmt.

Bevor wir die Profile im einzelnen betrachten, ist ein Blick auf die „background“ Werte im Gebiet der Grube „Bayerland“ wichtig. Für Kupfer liegen sie bei 4—5 ppm, für Zink bei 5—10 ppm und für Blei bei etwa 7—8 ppm, wie aus den verschiedenen Profilen festgestellt werden konnte.

Sehen wir uns nun die Profile der Reihe nach an, so zeigt Profil A bei 0 m eine Verunreinigung im Zink- und wahrscheinlich auch im Kupfergehalt, verursacht durch das Grubenabwasser. Da das Gelände nach SE leicht ansteigt, ist nicht zu befürchten, daß das Zink weiter als 15—20 m nach SE gewandert ist (s. auch Abwasserprofil in diesem Kapitel). Zwischen 30 und 80 m läßt sich eine Anomalie verfolgen, die ziemlich genau über dem Lagerstättenkörper (s. schwarze Linie über der Abszisse) liegt. Die Maxima von Kupfer, Zink und Blei liegen nicht in einem Punkt, was eine lokale Verunreinigung ausschließt. Das Ansteigen der Werte zwischen 90 und 110 m ist sicher durch die Halde (mit viel

N.O. LXXXVII 23. I.N.O. LXXXVII 24.



Imprägnationserz) verursacht, die etwa 20 m NE leicht hangaufwärts liegt (s. auch Kap. 2.2).

Profil B ist stark verunreinigt durch Bohrungen und deren Abwässer; im Zusammenhang mit den anderen Profilen läßt sich eine undeutliche Anomalie zwischen 40 und 110 m erkennen; allein ist es unbrauchbar.

Zwischen Profil A und Profil B wurde ein Profil S genommen, das inmitten eines alten Bohrprofils lag. Die einzelnen Werte schwankten so stark, daß die Erzkörperanomalie völlig überdeckt wurde. Die Kurve wurde nicht in Tafel II aufgenommen.

Profil C zeigt bei 0 m Verunreinigungen wie bei A und B und eine deutliche Anomalie zwischen 50 und 90 m. Es läßt sich eine gewisse SE-Verschiebung der Anomalie gegen den Erzkörper (s. Profil E) erkennen. Die Werte liegen etwas niedriger als bei Profil A.

Profil D ist das erste Profil, das, soweit sichtbar, von Bohrungen, Abwässer etc. unberührt ist.

Zwischen 15 und 60 m läßt sich eine deutliche Anomalie erkennen, die den Lagerstättenkörper ziemlich genau abbildet. Ab 70 m ist ein neuer Anstieg zu verzeichnen, der entweder auf die NW-fallende Schieferung oder auf die WNW-ESE streichende steil südfallende Hauptstörung (versetzt das M.-Lager in etwa 160 m Tiefe nach WNW) zurückzuführen ist; sie könnte evtl. in diesem Bereich auftreten. Eine verstärkte Wanderung in Störungszonen ist bekannt (z. B. Almond & Morris 1951), vgl. auch Kapitel E.

Profil E über der 220 m Sohle war für die Untersuchungen außerordentlich aufschlußreich. Wir betrachten zuerst Anomalie I (von 35—120 m) und Anomalie II (von 290—330 m) bei Kupfer und Blei und von 200—280 m bei Zink.

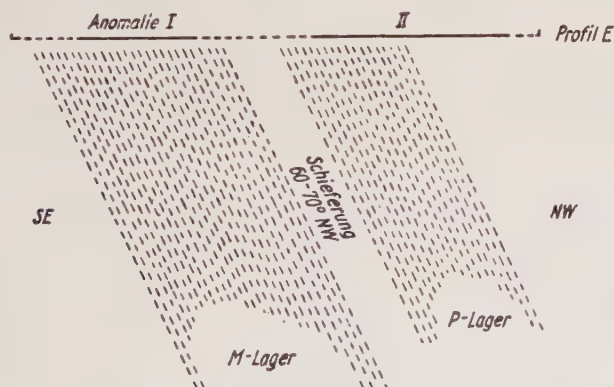


Abb. 1

Trägt man schematisch die Erzkörper des M.- und P.-Lagers und die Anomalien I und II im gleichen Maßstab auf (Abb. 1), so würde die

mit 60–70° NW fallende Schieferung recht gut die Verschiebung besonders der Anomalie I (die sonst sehr schwer deutbar wäre) erklären. Anomalie II dürfte vom neuen P.-Lagerteil stammen, der etwas höher liegt. Unter Umständen wurde diese Anomalie II etwas größer durch einen gewissen Anteil vom M.-Lager, der entweder entlang der Störungszone (die mit steilem Südfallen den Nordteil des M.-Lagers begrenzt) oder im Laufe der Zeit (der Zeitfaktor spielt ja bei Fließvorgängen kaum eine Rolle, siehe Kapitel E) hangabwärts gewandert ist. Dieses Musterbeispiel einer verstärkten Wanderung in Inhomogenitätsrichtungen des Gesteins wird in Kapitel E ausführlich diskutiert.

Bei etwa 330 m schließt sich das Abwasserprofil an, das hier kurz eingeschoben werden soll (Taf. IV). Von dem großen Abwasserteich W der Grubengebäude sickert ein stark metallhaltiges, saures (pH-Wert 3) Gerinnsel zum nördlichen Profilende von E. Das Wasser tritt durch den pyrithaltigen Damm des Teiches und bekommt hier den hohen Säure- und Metallgehalt (etwa 65 gamma Cu, 600 gamma Zn und 1 gamma Pb/ml H₂O).

Da hier hauptsächlich reine Fließbewegungen (siehe Kap. E) vorherrschen, war es besonders im Hinblick auf Verunreinigungen interessant, wie weit Kupfer, Zink und Blei in rezenter Zeit (etwa 25 Jahre) wandern können.

Sehen wir uns zuerst auf Tafel II Profil E an, so ist ein Sinken der Werte (Anomalie II) kurz vor dem starken Anstieg zum Abwassergraben hin festzustellen; das Profil ist also kaum von der durch den Erzkörper hervorgerufenen Anomalie überlagert.

Betrachten wir zuerst die Kupferkurve auf Tafel IV, so zeigt sich südlich wie nördlich des Grabens (Schwermetallgehalt des Grabenschlamms: 80 ppm Cu, 320 ppm Zn, 20 ppm Pb) ein etwa symmetrischer Abfall bis zu „background“-Werten. Auf der Hangseite sinken die Werte von 80 auf 10 ppm in einem Bereich von 1 m, von 10 auf 5 ppm in einem Bereich von 5–6 m. Das Maximum von 11 ppm (gewandertes Maximum) liegt auf der Talseite, was auf eine natürlich verstärkte Fließbewegung talabwärts zurückzuführen ist (vgl. auch Pkt. 18 m—8 ppm und Pkt. 8—6 ppm).

Die Zinkkurve zeigt ein ziemlich abweichendes Bild, die deutliche Wanderung beträgt etwa 15 m zur Talseite (ein Absinken der Werte bis zum „background“ ist auf der Talseite nicht erkennbar; wegen einer evtl. Überlagerung mit Anomalie II ist eine genaue Angabe der Gesamtwanderung besonders in Richtung Hangseite nicht möglich). Das Maximum ist deutlich talwärts verschoben.

Die Bleikurve zeigt eine starke Verschiebung nach Norden und eine verhältnismäßig uncharakteristische Anomalie (mit einer Überlagerung durch Anomalie II ist zu rechnen, das langsame Absinken der Kurve nach Norden spricht ebenfalls dafür). Der nördlichste Punkt von Profil E und Pkt. 0 (m) des Abwasserprofils sind in ihren Blei-

werten schlecht zu korrelieren, was u. U. mit einer ungünstigen Probenahme zusammenhängt. Die Hauptmasse des Bleis ist jedenfalls hangabwärts etwa 5 m gewandert.

Die Untersuchungen der rezenten Wanderung von Kupfer, Zink und Blei im Bereich des Abwasserprofils haben gezeigt, daß bei einer lokalen Verseuchung von Profilen die Wanderungsweite besonders von Kupfer sehr gering ist und daß bei einem Betrag von etwa 5 m im Umkreis einer kleineren Verseuchung wieder mit normalen Böden zu rechnen ist. Für eine Verbreitung der Metallionen sind sicher nur Fließbewegungen verantwortlich; der Diffusion ist in 25 Jahren (s. Kap. E) keine große Bedeutung beizumessen. Eine hemmende Wirkung hat sicher die Adsorption (Correns 1924, Ginzburg 1960), besonders bei Kupfer und Blei, weniger bei Zink (die Adsorbierbarkeit nimmt in der Reihenfolge $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$ ab), was die verschiedenen Wanderungsweiten gut bestätigen.

Profil F sollte nur die Ergebnisse von E überprüfen, da es zunächst reichlich unwahrscheinlich schien, daß sich ein Erzkörper in 220 m Tiefe noch mit geochemischen Untersuchungsmethoden nachweisen lassen sollte. Die Anomalien sind etwa im selben Verhältnis verschoben wie bei Profil E. Das Bild ist nicht so deutlich wie bei E, das 4mal analysiert wurde und so eine gute Mittelung erfuhr. Es ist interessant, daß dort, wo bei einmaliger Analyse eine mehr oder weniger deutliche Anomalie zu erkennen ist, bei mehrmaliger Analyse und Mittelung der Ergebnisse, diese Anomalie deutlichere Kontraste zeigt.

1.3 Analysen in der vermuteten Weitererstreckung der Erzkörper

Mit Profil E und F endete praktisch die Untersuchung über den bekannten Lagerstättenteilen. Profil G und H führen über Gebiete, in denen Erz zwar durch Bohrungen nachgewiesen ist, aber exakte Grenzen noch nicht angegeben werden können. Dieses und weitere Profile in der vermuteten Weitererstreckung der Erzkörper sollten zeigen, ob sich noch Grenzen nachweisen lassen bzw. bis aus welcher Tiefe sich überhaupt geochemische Anomalien ausbilden (s. dazu auch Kap. E).

Betrachten wir nun die einzelnen Profile der Reihe nach:

Profil G (Tafel V)

Profil G zeigt keinerlei Kontraste, die Erzkörper (auf dem Horizontalprofil senkrecht nach oben projiziert etwa zwischen 50 und 100 m bzw. 120 und 150 m) lassen sich nicht mehr nachweisen. Das auf fallende ist höchstens der hohe Zinkgehalt (10–12 ppm), der u. U. doch noch von einer sehr gleichmäßigen Verteilung aus dem Untergrund stammt (siehe Kap. E). Die nach NW ansteigenden Werte sind wahrscheinlich auf den Abwasserbach zurückzuführen.

Profil H, K, L und M (Tafel V)

Profil H zeigt im wesentlichen dieselben Werte wie G, der Zinkgehalt ist als „background“ etwas zu hoch; Bohrungen haben auch hier noch Erz nachgewiesen (auf dem Profil etwa zwischen 80 und 110 m). Für Prospektionszwecke sind die Profile G und H jedenfalls unbrauchbar, selbst wenn man kleine Anomalien „hineinsehen“ wollte (da in diesem Fall bekannt ist, wo man sie suchen muß); das zeigen deutlich die Profile K, L und M, die mindestens ähnliche Kontraste, nur noch undeutlicher verteilt, zeigen. Erschwerend kommt allerdings dazu, daß vor allem im SE-Teil von K junge Aufforstungen mit Lupinen sind, wo der Boden tiefgründig aufgerissen und gedüngt wurde. Ähnliches gilt für die Profile L und M.

Nach den Erfahrungen der Profile A bis F läßt sich aber doch sagen, daß ein eventueller Erzkörper im Gebiet der Profile G—M in denselben Ausmaßen zwischen 0 und 220 m nicht vorhanden ist.

Profil Griesbrunnen (Tafel IX)

Das auf der Übersichtskarte mit gri I bezeichnete Profil Griesbrunnen wurde genommen, da dort gerade ein 600 m langer und 120 cm tiefer Graben für eine neue Wasserleitung ausgehoben wurde. Es sollte der Untersuchung einer evtl. parallelen Lagerstätte südlich des M.-Lagers dienen. Verunreinigungen waren auf alle Fälle bei Blei zu erwarten, da die Trasse genau auf der älteren bleiverrohrten Leitung verlief. Die Bleikurve bestätigt diese Vermutung. Die Kupfer-Zink-Anomalie zwischen 350 und 440 m spiegelt wahrscheinlich die Fortsetzung des Eisernen Hutes des M.-Lagers wider. Die Anomalie zwischen 20 und 90 m schien beachtenswert, so daß noch parallel ein Profil gri II SE gri I genommen wurde. Dieses zeigte keinerlei Anomalien. Es handelt sich also nur um ganz lokale Anreicherungen, verursacht durch einzelne Reste des Eisernen Hutes, die überall verstreut liegen.

1.4 Analysen im Gebiet der Bienhöhe

Die Bienhöhe (etwa 1,5 km W der Grube) ist ein schon lange als erzhöflich bekanntes Gebiet. Weite Pingenfelder, verfallene Stollen und Schächte deuten auf eine frühe Bergbautätigkeit. Die Alten bauten hier auf leicht verhüttbaren Limonit von Hutzonen. Da die vielen Bohrungen in diesem Gebiet nicht fündig wurden, sollten geochemische Profile die schon bestehenden geophysikalischen ergänzen.

Die Profile Bi I—Bi III (siehe Übersichtskarte) verfolgen einen kleinen Eisernen Hut, der in einem Schurfgraben (Profil Bi I-A bis -D) bei B angefahren wurde. Schon Profil Bi II zeigt die starke Abnahme der Intensität, und bei Profil Bi III läßt sich nur noch bei Punkt A eine leichte Anomalie feststellen. Bohrungen bestätigten das negative Ergebnis. Auf Tafel III sind die drei Profile maßstäblich aufgetragen,

die gestrichelte Linie gibt den Verlauf der sehr schwachen Anomalie an (der Kontrast ist zwar gut, aber der Bereich der Anomalie von 10—15 m zeigt schon die geringen Ausmaße).

Viel wichtiger sind nun die Profile Bi V und Bi VI, die quer über die Bienhöhe, etwa in ac-Richtung gehen.

In diesem Gebiet wurden 1953 von Dr. Vidal Eigenpotentialmessungen durchgeführt (s. Abb. 2, dicke schwarze Kurve). Die Kreuze sind die im Hauptmaximum (fette Schraffur) angesetzten erfolglosen Bohrungen.

Die von mir ausgeführten Profile Bi V und Bi VI zeigen nun ebenfalls deutliche, wenn auch etwas anders liegende Anomalien

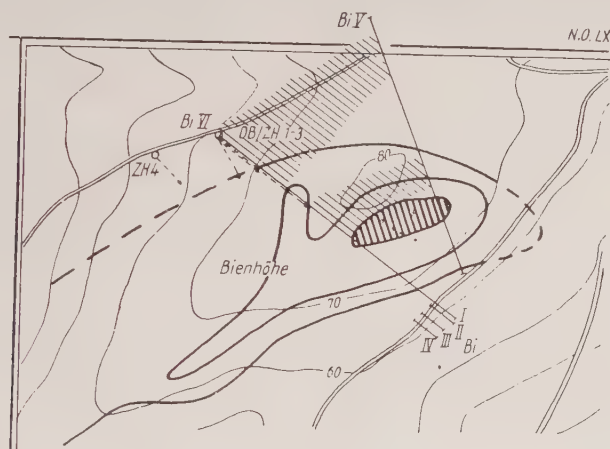


Abb. 2

(siehe Schraffur). Ziehen wir zur Deutung, wie bei Profil E, die NW fallende Schieferung in Betracht, so könnte ein vermuteter Störkörper je nach Tiefe 30—100 m weiter NW liegen. Dieser begründeten Vermutung nach (die Anomalien zeigen ungefähr denselben Kontrast und dieselbe Homogenität wie die Anomalien über dem M.-Lager) wurden insgesamt vier Diamantkernbohrungen angesetzt (siehe Übersichtskarte DB ZH 1—4), die alle, wenigstens von der wirtschaftlichen Seite her gesehen, negativ ausfielen. Das wissenschaftliche Ergebnis dieser Bohrungen wird im Kapitel D 3 ausführlich beschrieben.

2. Geochemische Untersuchungen von Pflanzenproben

Die geochemische Analyse von Pflanzenproben als zusätzliche Hilfe bei der Lagerstättenprospektion ist schon lange bekannt. Schon 1939 wurden von der Swedish Prospecting Co. kleine Zinn- und Wolframvorkommen in Cornwall durch spektrographische Reihenuntersuchungen

von Blättern und Nadeln entdeckt. Auch für Nickel und Chrom erwies sich die Methode als günstig. Bei der Suche nach Kupfer, Zink und Blei mit Hilfe von Pflanzenanalysen war eine Prospektion wesentlich schwieriger, da diese Elemente auch in unmineralisierten Gebieten schon immer in einem wesentlich höheren Gehalt (s. Clarke Zahl) im Boden vorliegen. In diesem Fall kommen nur Pflanzen in Frage, deren Speichervermögen nach oben nicht so begrenzt ist. Am besten sind die schon lange bekannten (Dorn 1937) sogenannten Indikatorpflanzen, die auf ein spezifisches Element „geeicht“ sind (z. B. *Viola calaminaria*, das Galmeiveilchen, für Zink).

Verschiedene Pflanzenproben quer zum Magnetkieslager, etwa übereinstimmend mit Bodenprofil A, sollten zeigen, ob eine biogeochemische Prospektion auch im Gebiet der Grube „Bayerland“ Erfolg verspricht.

Vor den Ergebnissen wollen wir auf die Probenahme und die Analysenmethode kurz eingehen.

2.1 Probenahme und Analyse

Bei der Probenahme von Pflanzenteilen ist die Wahl des Materials (nur Blätter, nur Nadeln, nur Zweige etc.) von ausschlaggebender Bedeutung (Worthington 1955). Das Alter der Pflanze, von der altersmäßig bekannte Teile genommen werden, ist nach Warren, Delavault & Irish (1952) zu vernachlässigen; die Proben sollten jedoch in derselben Jahreszeit genommen werden. Alle diese Voraussetzungen wurden erfüllt und Blätter und Zweige von *Vaccinium vitis idaea* (Preiselbeere), *Vaccinium myrtillum* (Heidelbeere) und die Nadeln und einjährigen Zweige von *Picea excelsa* (Fichte) an einem Tag gesammelt und in luftdurchlässige Papierbeutel verpackt.

Die lufttrockenen Proben wurden versuchsweise nach zwei Verfahren aufbereitet:

1. nach Warren & Delavault (1949)

Die Pflanzenprobe wird ohne Zugabe einer Säure verascht, wobei die Pflanzenteile nicht brennen dürfen; die erhaltene Asche wird in 3 n HCl gelöst, eingedampft, mit 0,2 ml 3 n HCl aufgenommen und dann auf ein bestimmtes Volumen mit dest. Wasser aufgefüllt.

2. nach Worthington (1955)

Pro Gramm Probe werden etwa 1 ml konz. HNO_3 zugegeben und die Stickoxyde abgeraucht; Worthington erhitzt dann im Muffelofen auf etwa 600° C mehrere Stunden, um den Kohlenstoff zu zerstören. In unserem Fall genügte ein Erhitzen im Porzellantiegel bei schwacher Rotglut, um ein hellgraues Pulver zu erhalten. Dieses Pulver wird dann in 3 n HCl gelöst, eingedampft und der Rückstand mit 0,01 n HCl aufgenommen.

Die Analyse erfolgt in beiden Fällen wie bei den Bodenproben mit Dithizon.

Die Verfahren 1. und 2. wurden erprobt. Sie ergaben innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Ergebnisse. Da die Anwendung der konz. HNO_3 bei Methode 2. zeitraubender und eine höhere Verunreinigungsgefahr gegeben war, wurde zu den weiteren Analysen das Verfahren 1. angewendet. Störende oxydierende Substanzen (Ferri-Verbindungen) wurden mit festem Hydroxylaminhydrochlorid reduziert.

2.2 Ergebnisse der Untersuchungen

Das Pflanzenprofil deckt sich wie erwähnt ungefähr mit dem Bodenprofil A, das als Vergleichsprofil auf Tafel VI auf denselben Maßstab umgezeichnet wurde. Der Lagerstättenkörper liegt etwa zwischen 10 und 40 m auf dem Horizontalprofil in etwa 55 m Tiefe.

Es folgen die Ergebnisse für die einzelnen Elemente:

Kupfer :

Die Kupferwerte der einzelnen Pflanzenteile gleichen größenordnungsmäßig denen der Bodenproben; die der Zweige sind durchwegs höher als die der Blätter bzw. Nadeln. Ein Maximum wird in keinem Fall deutlich.

Zink :

Die Zinkwerte der Pflanzen sind etwa 3—4 mal so hoch wie die der Bodenproben und zeigen eine relativ regelmäßige Verteilung (bes. die Heidelbeerblätter und -zweige) über das ganze Profil. Interessant ist, daß die Zweige der Fichte etwa den doppelten Gehalt der Nadeln aufweisen. Die Zinkverteilung der Fichtennadeln und der Preiselbeerzweige kann noch am besten mit den Bodenproben verglichen werden.

Blei :

Der Bleigehalt der Pflanzenproben liegt bei den Fichtennadeln, den Preiselbeerblättern und den Heidelbeerblättern und Zweigen etwa in der Größenordnung der Bodenproben, bei den Fichten- und Preiselbeerzweigen wesentlich höher (5—10 mal so hoch). Die beste Übereinstimmung mit dem Bodenprofil bzw. mit den Lagerstättenverhältnissen zeigen die Fichtennadeln und die Preiselbeerblätter und Zweige. Letztere sind besonders interessant mit den zwei ausgeprägten Maxima, die etwa der Lagerstättenbegrenzung entsprechen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Pflanzenproben in charakteristischen Merkmalen mit dem Bodenprofil übereinstimmen. Sie zeigen in fast allen Proben ein Ansteigen der Werte zwischen 60 und 80 m, was, wie schon bei Profil A erklärt, auf den Einfluß der Halde zurückzuführen ist. Die Blei- und Zinkwerte der Fichtennadeln, die Bleiwerte der Preiselbeerblätter und Zweige und die Zinkwerte der Zweige bilden gut die Lagerstättenverhältnisse ab. Die Heidelbeersträucher sind als Nachweispflanze ungeeignet.

Vergleichen wir die Ergebnisse Warrens et al. (1952), die Nadeln und Zweige mehrerer *Picea*-Arten analysierten, mit unseren Werten; sie erhielten für die Nadeln über unmineralisiertem Gebiet einen Cu-Gehalt von 4 ppm und einen Zn-Gehalt von 40 ppm, die etwa einjährigen Zweige enthielten 9 ppm Cu und 60 ppm Zn. Das Verhältnis Cu : Zn liegt im ersten Fall bei 1 : 10, im zweiten bei 1 : 6,5.

In unserem Fall liegen die Verhältnisse so:

Nadeln: Cu 9,5 ppm und Zn 69 ppm, Cu : Zn = 1 : 7,3

Zweige: Cu 35 ppm und Zn 210 ppm, Cu : Zn = 1 : 6

Das Cu-Zn-Verhältnis stimmt überraschend genau mit Warren überein. Insgesamt liegen unsere Werte etwa bei den Nadeln gleich, bei den Zweigen 3—4 mal so hoch, was sicher mit den Erzkörpern in Zusammenhang steht. Leider geben Warren et al. keine Pb-Werte an.

Für eine eindeutige Beurteilung ist natürlich ein Pflanzenprofil zu wenig, doch als Beitrag zum Problem der biogeochemischen Prospektion im Gebiet der Grube „Bayerland“ ergab sich die Richtung für weitere Arbeiten.

3. Geochemische Untersuchungen von Bohrkernen der Bienhöhe

3.1 Bearbeitung der Bohrerne

3.11 in petrographischer Hinsicht

Auf Grund der geochemischen Anomalien bei den Bodenuntersuchungen (siehe Kapitel D 1.4) wurden im Sommer 1958 Diamant-Schräg-Bohrungen (DB) im höffigen Gebiet niedergebracht. Die Lage der Bohrpunkte ist auf der Übersichtskarte ersichtlich. Die Richtung aller Bohrungen geht unter verschiedenen Winkeln nach SE.

Im folgenden wird die Gesteinsserie, wie sie von den Bohrungen durchfahren wurde, unter Verwertung der Dünnschliffuntersuchungen beschrieben.

DB/ZH 1, 0—250,2 m

Da es sich um eine makroskopisch sehr einheitliche Serie handelt (abgesehen von den Verwitterungserscheinungen in den oberen 20 m und abgesehen von einzelnen Quarzmobilisaten von dm-Mächtigkeit), sollen nicht einzelne Schliffe, sondern der Serizitquarzphyllit mit seinen Besonderheiten beschrieben werden.

Zunächst die Verteilung der Hauptkomponenten eines ausgezählten Schliffes (Nr. 4559, ZH 1, 140—142 m), der als Durchschnitt gelten kann:

Quarz	44,6%
Glimmer	49,8%
Opakanteil	4,8%
Akzessorien	0,9%
	<hr/> 100,1%

Der Quarzgehalt wechselt lagenweise (etwa im cm-Bereich) sehr stark, von vereinzelt Quarzkörnern bis zu cm-mächtigen, fast reinen Quarziten, besonders gegen das Liegende zu (unter 60 m). Die Glimmerverteilung wechselt mit der Tiefe, bis 30 m etwa herrschen dichtfilziger Serizit als Pseudomorphose nach Andalusit und in das Schieferungs-eingeregelter feinsten Serizitschuppen vor; Andalusitreste können immer wieder nachgewiesen werden. Chloritbildung bzw. Penninisierung (s. Abb. 3) setzt sehr hoch (etwa bei 18 m) ein und beherrscht bis zur



Abb. 3. Dünnschliff (Nr. 4321), DB/ZH 1, 52—54 m; Penninsprossung in Serizitphyllit. Übersicht Panphot, \times Nicol, ca. 7 μ .

Endteufe das Bild. Manchmal sind die Pennine als Querglimmer ausgebildet, und es hat den Anschein, als seien sie aus Biotit entstanden. Der hohe Opakanteil wird im Teil D 3.2 eingehend besprochen. Er besteht vor allem aus mehr oder weniger umgewandeltem Ilmenit und aus Pyrit.

In ganz untergeordnetem Maß treten Plagioklase auf, pro Dünnschliff etwa 1—2 kleine Partikelchen. Auch die Andalusitreste wechseln stark. Oft können sie wegen der Feinkörnigkeit des Materials kaum nachgewiesen werden. Manchmal wieder liegen sie in größeren Partien (z. B. Schliff Nr. 4558, ZH 1, 114—116 m) vor. Als Akzessorien treten in wechselnder Menge und Größe meist abgerollte Zirkone auf, die in den Penninen radioaktive Höfe bilden. Oft liegen die Zirkone auch

zwischen den Quarzlagen. Als sehr interessanter „akzessorischer“ Bestandteil tritt der Turmalin auf, in den meisten Schliffen untergeordnet und für ein ursprünglich tonig-sandiges Material mit Borgehalten durchaus in normaler Menge. Der Schliff Nr. 7173 ZH 1, 88—89 m jedoch besteht zu 48% aus Turmalin, zu 22% aus Quarz, zu 16% aus Glimmer und zu 14% aus opaken Bestandteilen + Akzessorien. Dieser Besonderheit, die auch bei ZH 2 auftritt, soll am Ende der Beschreibung besonderes Augenmerk gewidmet werden. Diese Partien zeigen nämlich geochemische Anomalien bzw. höhere Erzgehalte.

Als untergeordnete Akzessorien treten dann noch auf:

Apatit (der z. B. in Schliff Nr. 4560 ZH 1, 174—176 m relativ häufig in Quarz auftritt), Sillimanit der in kleinen Nadeln im Quarz sitzt und Graphit in kleinsten meist gefalteten Schmitzen. Als nicht-opaker Bestandteil, der aber im nächsten Kapitel beschrieben wird, treten noch Anatas und Rutil auf.

DB/ZH 2, 0—150,1 m

Die Bohrung DB/ZH 2, die vom selben Punkt aus, nur unter steilerem Winkel (ZH 1 : 45°, ZH 2 : 60°) niedergebracht wurde, zeigt in ihrer Gesteinsfolge im ganzen keine großen Unterschiede. Auffallend sind die häufigeren Quarzmobilisationen. Da die Schliffstücke in beiden Bohrungen nicht genau im Schieferungs- bzw. Schichtstreichen genommen werden konnten, können die verschiedenen Teufen nicht genau parallelisiert werden. So überwiegt die Penninisierung in ZH 1 scheinbar, was sicher nur an der Probenahme liegt. Einige Pennine in Schliff Nr. 7174, 121 m zeigen sehr schön Reste des ursprünglichen Biotits. In Schliff Nr. 1010, 30—31 m und Nr. 1011, 44—45 m fand sich Thuringit. Die Andalusitreste waren in ZH 2 weniger häufig.

An Akzessorien treten in ZH 2 ebenfalls reichlich Zirkon, Apatit, Sillimanit, Graphit, Anatas und Rutil auf. In Schliff Nr. 6644, ZH 2, 104—106 m überwiegt wieder der Turmalingehalt mit etwa 40—50%. Wie später zusammenfassend behandelt wird, läßt sich diese turmalinierte Zone genau im Schieferungs-s verfolgen; sie zieht von ZH 1, 89 m nach ZH 2, 104 m und repräsentiert so das ehemalige Schichtstreichen. Damit folgt das Schieferungs-s, wie schon Sproß (1954) nachgewiesen hat, in etwa dem ursprünglichen Schichtungs-s.

DB/ZH 3, 0—105,8 m

Die Bohrung ZH 3 wurde vom selben Bohrpunkt etwa 20° nach SSE abgelenkt und unter einem Winkel von 55° niedergebracht. Die Gesteinsabfolge entspricht der in ZH 2.

DB ZH 4, 0—150 m

Etwa 110 m WSW der Bohrpunkte ZH 1—ZH 3 wurde die Bohrung ZH 4 unter einem Winkel von 62° niedergebracht. Sie wurde ebenso-

wenig fündig wie die vorhergehenden Bohrungen und brachte gesteinsmäßig nichts Neues. Das Gestein ist im gesamten etwas quarzreicher (ursprünglich sandiger) und zeigt bei 63,8 m Tiefe im Schlift Nr. 7510 durch Druckbeanspruchung zerscherte Granate. Eigenartigerweise konnten sie in keinem anderen Schlift der verschiedenen Bohrungen (36 Schliffe) mehr beobachtet werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es sich bei der ursprünglichen Sedimentserie um eine tonig-sandige Fazies gehandelt haben muß, die epizonal in Serizit-Chlorit-Quarz-Phyllite umgewandelt wurde. Der hohe Turmalingehalt, der sich wenigstens bei ZH 1 und ZH 2 etwa im Schieferungs- bzw. im Schichtungs-s an mehreren Stellen verfolgen läßt und stets mit Pyritimprägationen verbunden ist, hat sicher seinen Ursprung nicht in einem ursprünglich so hohen Borgehalt des Sediments. Der normale Borgehalt ist nach Goldschmidt (1954) ungefähr 0,05% B_2O_3 . Der Borgehalt der untersuchten und ausgezählten Schliffe beträgt jedoch ungefähr 5% B_2O_3 , also 100mal so viel. Goldschmidt (1933) schreibt in seiner geochemischen Bilanz, daß gerade Borsäure durch die Gesteinsmetamorphose in Form des schwer löslichen und mechanisch widerstandsfähigen Turmalins gebunden und auf diese Weise ständig dem Kreislauf der gelösten Stoffe entzogen wird. Submarine Exhalationen mit Borgehalten gleichen dieses Defizit wieder aus. In unserem Fall können solche Exhalationen auch für den Kupfer-, Zink- und Bleigehalt (siehe Kapitel D 3.13) verantwortlich gemacht werden.

3.12 in erzmikroskopischer Hinsicht

Da der Opakanteil der Gesteinsserie am meisten interessierte, sollten Anschliffe die Verhältnisse klären.

Einwandfreie Anschliffe des brüchigen Phyllits machten am Anfang große Schwierigkeiten, bis mit Araldit E das geeignete Einbettungsmittel gefunden war. Die Schliffstücke wurden vorgeheizt (etwa 80° C) und in das fertige Araldit-Härtergemisch gebracht, dann in die vorbereiteten Bakelitringle gelegt, zugegossen und bei etwa 40° C im Trockenschrank ausgehärtet. Da Araldit an den Blei-unterlageplatten sehr fest haftet, wurden gewöhnliche Kunststoff-Folien darübergelegt, die sich mühelos wieder entfernen lassen. Die fertigen Schliffe werden sehr vorsichtig (ohne großen Druck) mit feinem Schleifpulver (Körnung 800) vorgeschliffen, um Ausbrüchen vorzubeugen. Kurzes Vorschleifen und langes Polieren (4—6 Stunden auf der Rehwald-Maschine) brachte gute Ergebnisse.

Im folgenden werden die einzelnen Erzminerale in ihren typischen Vorkommen beschrieben.

Im vorigen Kapitel war der Opakgehalt der normalen Phyllite mit 4,8% angegeben worden. Dieser Gehalt verteilt sich in einem Anschliff mit „normalem“ Anteil der verschiedenen Erze wie folgt (S. 68).

Da die verschiedenen Bohrungen kaum in ihren Paragenesen wechseln, soll die Gesamtparagenese für die Bohrungen ZH 1 bis ZH 4

Anschliff Bi 14, ZH 1, 174—176 m

Ilmenit	2,6 %	entspricht	51 %
Pyrit	1,8 %		35 %
Zinkblende . .	0,6 %		12 %
Kupferkies . .	0,05 %		1 %
Bleiglanz . . .	<0,05 %		<1 %
	5,1 %		100 %

beschrieben werden und erst im nächsten Kapitel auf Einzelheiten im Zusammenhang mit den geochemischen Anomalien eingegangen werden.

Ilmenit

Die Hälfte der opaken Bestandteile ist Ilmenit, der in den oberen 30—35 m sehr stark in Limonit (Nadeleisenerz und Rubinglimmer) umgewandelt ist. In den tieferen Zonen liegt er in langen dünnen Täfelchen ohne Zwillingslamellen parallel dem Schieferungs-s vor. Meist tritt er in parallelen Scharen auf, selten in rundlichen Verwachsungen mehrerer Kristallkörner. Die Häufigkeit in epimetamorphen Phylliten ist etwas eigenartig, wahrscheinlich waren es Ilmenitanreicherungen ehemaliger Strandsande.

Sehr interessant sind die Zerfalls- und Umwandlungserscheinungen des Ilmenits: der Limonit wurde schon oben erwähnt, obwohl ein Teil evtl. aus Zersetzungen der ursprünglichen Biotite (siehe Abb. 4) und



Abb. 4. Anschliff Bi 3, DB, ZH 1, 15—18 m; Limonit in Pennin wird als Fe-Gehalt ehemaliger Biotite ausgeschieden. Ortholux mit Leica-Aufsatz, 8 × Periplan, 25 × Öl, // Nicol.

Pyriteinsprenglingen entstanden ist. Auffallend ist die Umwandlung des Ilmenits in Rutil und Anatas, die sehr häufig nur randlich in kleinsten Partikelchen vor sich gegangen ist.

Rutil und Anatas

Rutil und Anatas kommen in den verschiedenen Schliffen in stark wechselnder Menge vor. Es sind zwei Ausbildungsarten zu unterscheiden. Einmal die aus Ilmenit entstandenen Rutil und Anatase, die pseudomorph nach den Ilmenittäfelchen auftreten (siehe auch oben). R a m d o h r (1955, S. 760) schreibt, daß Rutil, die aus Ilmenit ent-



Abb. 5. Anschliff Bi 33, DB, ZH 3, 90—91 m; Rutil mit Innenreflexen, verwachsen mit Zinkblende, links unten Bleiglanz. Ortholux mit Leica-Aufsatz, Periplan 8×, 60× Öl, // Nicol.

standen sind, keine Zwillingslamellen zeigen; dies trifft auch in unserem Fall zu (besonders schön zu sehen in Bi 22). Zum anderen treten aber auch in überwiegender Menge Rutil mit Zwillingslamellen nach mehreren Richtungen auf, die eigenartigerweise sehr oft mit Zinkblende verwachsen sind (siehe Abb. 5). Diese Rutil und auch die Anatase sind wesentlich größer und liegen manchmal perlschnurartig im Schieferungs- bzw. parallel den ZnS-Schlieren (siehe unten). Rutil-Anataseverwachsungen zeigt sehr schön Bi 26, ZH 1, 140—142 m.

Die Unterscheidung von Rutil und Anatas ist nur im direkten Vergleich möglich. R a m d o h r (1955, S. 761) schreibt zwar:

„Unter besonderen, noch nicht näher geklärten Bedingungen bildet sich an Stelle von Rutil Anatas, dessen Unterscheidung von Rutil bei hinreichend grobem Korn leicht ist, da Anatas keine Zwillingsbildung und fast keine Anisotropie bei sonst ähnlichen optischen Eigenschaften zeigt.“

Die hellweißen Innenreflexe kleiner Rutil- und Anataspartikelchen verschleiern jedoch jegliche Anisotropie. Als Unterscheidungsmerkmal dienen der „milchigere“ Gesamteindruck (bei gekreuzten Nicols) des Anatas im Gegensatz zu den „klar durchsichtigen“ des Rutils und im direkten Vergleich die etwas größere Helligkeit des Anatas.

Die Bestimmung von Anatas wurde durch die Untersuchung im Dünnschliff gestützt, die einwandfrei ein einachsiges Bild mit negativem optischem Charakter ergab.

Selten tritt Rutil auch in allerfeinsten wirr in Quarz eingelagerten Nadeln auf.

Die Bedingungen, unter denen Rutil aus Ilmenit entstehen kann, seien hier kurz umrissen. Nach Karkhanavala et al. (1959) bildet sich bei hohen Temperaturen (ca. 850°) aus Ilmenit ein Gemisch aus Hämatit, Pseudobrookit und Rutil im Verhältnis 1:5:7; diese hohe Temperatur wurde zwar bei der Metamorphose nicht erreicht, doch kommt es auch bei entsprechend niederen Temperaturen zu ähnlichen Umwandlungen, jedoch ist der Zeitbedarf größer (bei 850° nur Stunden) und es entstehen dabei auch bis jetzt noch unbekannte Phasen, immer jedoch Rutil. Es ist also gut möglich, daß aus solchen Produkten und dem Titangehalt der Biotite im Zusammenhang mit der Regionalmetamorphose die jetzt sehr eigenartig wirkende Ilmenit-Rutil-Anatas-Zinkblende Paragenese entstand. Die Zinkblende (siehe später) hat sicher einen bis jetzt unbekannten entscheidenden Anteil an der Umwandlung, da, wie wir später sehen werden, Phyllite ohne Zinkblende, jedoch mit Ilmenit keine Rutil und Anatas nach der oben beschriebenen zweiten Art haben.

Man könnte vielleicht auch eine gewisse „Vorverwitterung“ der Ilmenite in den Küstensanden annehmen. Nach Bailey et al. (1956), der die Ilmenitumwandlung in solchen Sanden untersuchte, entstehen drei verschiedene Stadien: Ilmenit, amorphes Fe-Ti-Oxyd und Leucosen, der mikroskopisch dem Rutil gleicht.

Pyrit und Markasit

Pyrit kommt meistens in unregelmäßigen, traubigen Massen, als tröpfchenförmige Entmischung in Zinkblende, manchmal idiomorph und als kleinste Partikelchen in Quarzen und an dessen Rändern vor. Meist ist er stark kataklastisch (z. B. Bi 29, ZH 2, 104—106 m). Größere Massen treten oft als sog. gefüllte Pyrite (Bi 33, ZH 3, 90—91 m; Bi 38, ZH 4, 53 m) mit Zinkblende und Bleiglanz auf. In den turmalinreichen Schliffen (Bi 29, ZH 2, 104—106 m; Bi 36, ZH 1, 88—89 m) zieht er sich als Netzwerk zwischen und durch die Turmalinkristalle. Markasit

ist nicht häufig (Bi 12, ZH 1, 140—142 m; Bi 34, ZH 3, 88—89 m), wahrscheinlich aus Pyrit entstanden, da er meist mit ihm, manchmal allerdings auch mit Zinkblende verwachsen ist.

Magnetkies

Magnetkies ist sehr selten, in einem Schliff als Verwachsung mit Kupferkies (Bi 16, ZH 1, 220—222 m), in Bi 35, ZH 3, 89—90 m als feine Schlieren in Bleiglanz und in Bi 33, ZH 3, 90—91 m mit Pyrit verwachsen.

Arsenkies

Arsenkies wurde nur in Bi 17, ZH 1, 248—249 m als kleiner idiomorpher Kristall gefunden.

Graphit

Graphit liegt in den meisten Schliffen in dünnen, stark druckzwillingslamellierten Schmitzen vor.

Zinkblende

Die Zinkblende tritt in bis zu 5 cm langen und bis zu 2 mm dicken unregelmäßigen Schlieren im oder etwas schräg zum Schieferungs-

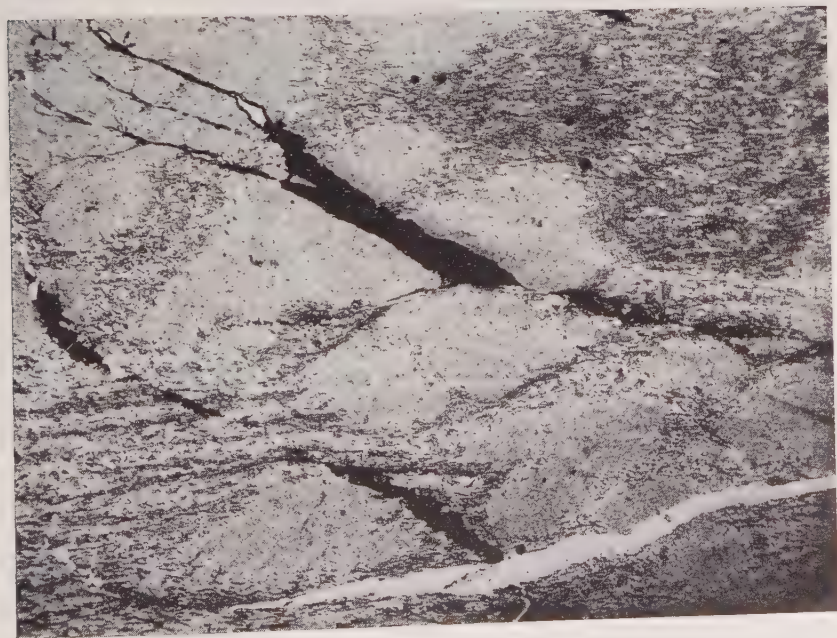


Abb. 6. Dünnschliff Nr. 6643. DB/ZH 3. 90—91 m; Zinkblende (schwarze Schlieren von links oben nach rechts unten laufend) in Serizitquarzphyllit. Übersicht Panphot, // Nicol, $\approx 7\times$.

auf (Abb. 6). Sie zeigt tief rotbraune Innenreflexe, hat also einen ziemlich hohen Eisengehalt. Meist hat sie Kupferkiesentmischungen, in kleinen, im Zinkblendegitter orientierten Tröpfchen, selten kleine Bleiglanzeinschlüsse. Immer wird sie stark von idiomorphem Quarz, Pennin (siehe Abb. 7) und manchmal von idiomorphen Rutilen und Anatasen umwachsen (siehe Abb. 5); die Erklärungsmöglichkeit für den notwendigen Titangehalt siehe bei Rutil und Anatas.

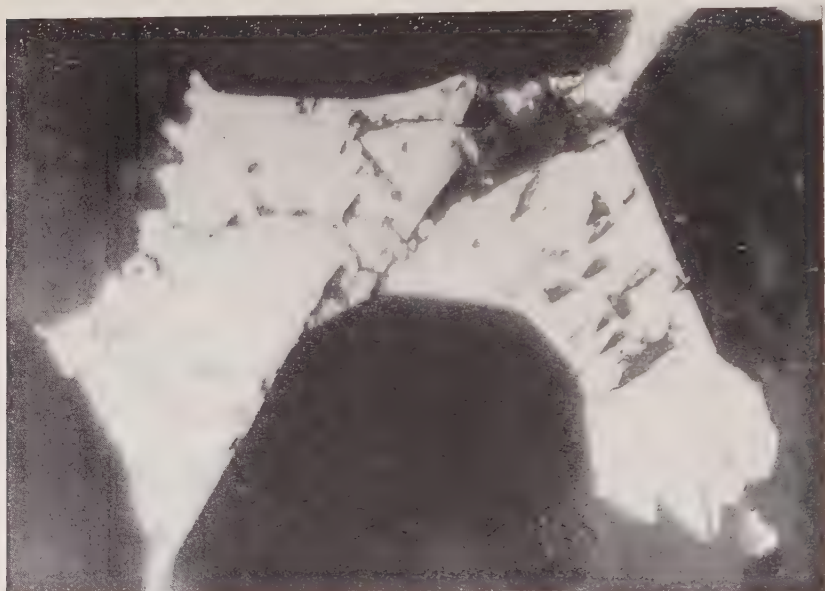


Abb. 7. Anschliff Bi 38, DB/ZH 4, 54 m; idiomorphisches Wachstum von Quarz (rechts oben und unten) und Pennin (links oben) gegen Zinkblende. Ortholux mit Leica-Aufsatz, Periplan 8×, 25× Öl, // Nicol.

Kupferkies

Der Kupferkies ist ziemlich untergeordnet und kommt als Einsprengling bzw. als Entmischung in Zinkblende und Pyrit (Bi 20, ZH 2, 90—92 m, Bi 16, ZH 1, 220—222 m, Bi 38, ZH 4, 53 m) als kleinste Tröpfchen (Bi 33, ZH 3, 90—91 m) und einmal in Verwachsung mit Magnetkies vor.

Bleiglanz

Bleiglanz tritt meist als kleinste Partikelchen in der Zinkblende, im Pyrit, selten ganz klein tropfenförmig im Gestein (Bi 33) und noch seltener als selbständiges größeres Korn (Bi 38) auf.

Magnetit

Auffallenderweise kommt in den gesamten Anschliffen der Bohrungen ZH 1—ZH 4 (38 Anschliffe) kein Magnetit vor. Als Vergleichs-

anschliff eines ähnlichen Phyllits wurde eine Probe im Steinbruch 0,7 km E Zirkenreuth (siehe Übersichtskarte) entnommen und ein Anschliff davon gemacht. Wie groß die Unterschiede in der opaken Mineralparagenese auf so kurze Entfernungen sind, zeigt dieser Schliff. Hauptopakanteil ist Ilmenit (sehr große Einzelindividuen), der teilweise rutilisiert ist, dann Magnetit mit Martitisierungslamellen, Limonit, kein Anatas, keine selbständigen Rutil, kein Pyrit oder irgendein sonstiges Schwermetallerz. Das Fehlen des Magnetits in den Phylliten der Bienhöhe scheint in irgendeiner Weise mit dem erhöhten Schwermetallgehalt verknüpft zu sein.

Zusammenfassung:

Die Bohrungen ZH 1—ZH 4 zeigen in Anschliffen eine eigenartige Mineralparagenese. Ein ursprünglicher Ilmenitgehalt wurde in der Verwitterungszone zum großen Teil limonitisiert, in Tiefen unter 30 m teilweise in Rutil und Anatas umgewandelt. Es treten jedoch, und zwar immer mit Zinkblende vergesellschaftet bzw. verwachsen, „primäre“ Rutil und Anatase auf, die einem gewanderten („mobilisierten“) Titan-gehalt veränderter Ilmenite und epimetamorph in Chlorite umgewandelter Biotite entsprechen. Eine sich in der stratigraphischen Abfolge einige Male wiederholende Anreicherung von Pyrit, Zinkblende, Kupferkies und Bleiglanz wird im anschließenden Kapitel näher erläutert.

3.13 in chemischer Hinsicht

Die chemische Analyse der Bohrkerne erfolgte mit Dithizon, in gleicher Weise wie bei der Untersuchung der Bodenproben beschrieben; es wurde jeweils der mit 1 n HNO₃ extrahierbare Anteil der gesuchten Schwermetalle bei ungefähr 100° C bestimmt. Um die Bodenprobenwerte direkt mit denen der Bohrkerne vergleichen zu können, wurden die gleichen Standardlösungen verwendet.

Zur Aufbereitungstechnik ist folgendes zu sagen: Von den laufenden Bohrkerne wurde etwa alle 20 cm ein 5 cm langes Stück abgeschlagen und diese einzelnen Stücke über je 2 m Bohrkernlänge in einem kleinen Brecher aufbereitet (feuchte Kerne wurden bei 80—100° C getrocknet) und anschließend in einem Kunststoffsieb auf eine Korngröße von < 0,5 mm abgeseibt.

Zunächst eine kurze Charakterisierung der einzelnen Bohrungen, die ziemlich verschiedene Verteilung ihrer Schwermetallgehalte zeigen.

DB/ZH 1 (Tafel VII)

Der Kupfergehalt schwankt zwischen 4 und 270 ppm mit ausgesprochenen Mittelwerten von 10—25 ppm. Deutliche Maxima (Spitzenwerte über 25 ppm) über größere Erstreckungen zeichnen sich bei 52—62 m, bei 76—80 m, bei 84—110 m und bei 172 m ab.

Der Zinkgehalt schwankt zwischen 30 und 90 ppm mit Mittelwerten um 50—100 ppm. Deutliche Maxima (Spitzenwerte > 100 ppm) liegen bei 74—82 m, 100 m, 140—144 m und bei 176 m.

Der Bleigehalt schwankt zwischen 4 und 140 ppm. Mittelwerte bei 8—10 ppm, Maxima bei 98 m, 108—110 m, 118—122 m, 140—144 m und 174—176 m.

DB/ZH 2 (Tafel VIII)

Diese Bohrung zeigt im Durchschnitt niedere Werte, erreicht allerdings nur eine Tiefe von 150 m.

Im einzelnen ergeben sich folgende Streuungen:

Der Kupferwert schwankt zwischen 4 und 30 ppm, im Mittel 8 ppm. Maxima liegen bei 66 m, 82 und 90 m.

Der Zinkwert schwankt zwischen 12 und 500 ppm, Mittelwerte 50—90 ppm. Maxima liegen bei 30—40 m, 90 m, 104—110 m.

Der Bleiwert schwankt zwischen 4 und 280 ppm. Mittelwert sehr einheitlich bei 4—5 ppm. Maxima liegen bei 28—36 m, 80 m, 86—94 m, 104—108 m und 124—126 m.

DB/ZH 3 (Tafel IX)

Diese Bohrung zeigt sehr uneinheitliche Werte bei Blei, ausgedehnte Maxima bei Zink und Kupfer und reicht nur bis 106 m. Die Zinkwerte schwanken zwischen 24 und 2400 ppm. Mittel 60—80 ppm. Maxima liegen bei 52—62 m, 78—104 m.

Die Kupferwerte schwanken zwischen 4 und 30 ppm, Mittelwerte 7—9 ppm. Maxima liegen bei 54—62 m, 70—72 m, 76—84 m und 96—100 m.

Die Bleiwerte schwanken zwischen 4 und 600 ppm. Mittel 7 ppm, Maxima liegen bei 56—60 m und 80—100 m.

DB/ZH 4 (Tafel X)

Diese Bohrung, die etwa 100 m SW angesetzt ist, hat einen sehr abweichenden Charakter. Es treten kaum Maxima auf, die Durchschnittswerte liegen wesentlich höher, bei Kupfer etwa 20—25 ppm, bei Zink um 200 ppm und bei Blei um 12 ppm.

Vergleichen wir die Kurven ZH 1—ZH 3 untereinander, die sich durch ihre bekannten Neigungs- und Richtungsverhältnisse (siehe D 3.1) gut gegenseitig korrelieren lassen, so zeigen sie manche Übereinstimmung:

Kupfermaxima, die sich über drei Kurven vergleichen lassen:

ZH 1 52— 60 m	ZH 2 60—70 m	ZH 3 54—64 m;
ZH 1 72— 80 m	ZH 2 80—90 m	ZH 3 70—84 m;
86—110 m		

Zinkmaxima, die sich vergleichen lassen:

ZH 1 72— 82 m	ZH 2 88—92 m	ZH 3 80—104 m;
---------------	--------------	----------------

Die weiteren Zinkanomalien der Bohrung ZH 1 lassen sich in den anderen Bohrungen nicht mehr weiter verfolgen, da diese zu weit oben abgebrochen wurden.

Blei maxima, die sich vergleichen lassen:

ZH 1 20—28 m ZH 2 28—36 m;

Das große Maximum bei ZH 1 2—8 m geht sicher auf eine Verunreinigung zurück.

Die Pyritimprägationen fallen manchmal, aber nicht immer, mit den größeren Schwermetallmaxima zusammen, z. B. ZH 1, 140—144 m, ZH 2, 104—108 m, d. h. der größte Kupfer-, Zink- und Bleigehalt steckt nicht unbedingt in den pyritreichen Zonen. Dies fällt schon makroskopisch auf, da die Zinkblendeschmitzen kaum je mit Pyritimprägationen vergesellschaftet sind.

Der schon oben erwähnte Leithorizont mit Turmalin und Pyrit (ZH 1, 88—90 m und ZH 2, 104—106 m) zeigt Zinkblende nur als kleinste Einschlüsse im Pyrit, nicht als freie Zinkblende.

Vergleichen wir die Gesamtmittelwerte der verschiedenen Kurven, so ergibt sich:

ZH 1 : Cu 15,5 bzw. 12,5 ¹⁾	Zn 90	Pb 11 ppm
ZH 2 : Cu 7	Zn 85	Pb 11 ppm
ZH 3 : Cu 9	Zn 186	Pb 37 ppm
ZH 4 : Cu 22	Zn 230	Pb 25 ppm

Die Durchschnittswerte der beiden Bohrungen ZH 1 und ZH 2 gleichen sich in allen drei Schwermetallen sehr.

Wir halten fest: Der Spurengehalt des Phyllits vom Hangenden zum Liegenden hat keine kontinuierliche Verteilung, er nimmt weder langsam ab, noch nach der Teufe hin zu (z. B. in Richtung eines konstanten Diffusionsstromes einer Metallkonzentration in der Tiefe), sondern er ist im Großbereich ziemlich gleich verteilt. Im Kleinbereich (m-Bereich) dagegen schwankt er sehr stark, was in unserem Fall sicher mit den örtlichen Imprägnationen zusammenhängt (siehe Kapitel E). Zu den Werten ist zu sagen, daß sie nicht unbedingt den Gesamtanteil der einzelnen Schwermetalle darstellen, sondern nur den in 1 n HNO₃ bei 100° löslichen Anteil. Etwaige silikatische oder gittergebundene Anteile wurden also nicht bestimmt, die Werte sind also Mindestwerte.

Wir wollen nun die Kupfer-, Zink- und Bleiwerte mit Durchschnittsgehalten von Gesteinen anderer Gegenden vergleichen.

Z i n k

Nach W e d e p o h l (1953) schwanken die Zinkgehalte von Tonschiefern und Tonen über Sandsteine zu Kalken von 40—24 ppm Zn,

¹⁾ Der Wert 12,5 ppm ergibt sich, wenn man von der Verunreinigung bei 2—8 m absieht.

der Durchschnittsgehalt der Tiefseetone beträgt 52 ppm, wobei Tonminerale die Hauptzinkträger sind. Green (1959) gibt als Durchschnittsgehalt für zehn metamorphe Schiefer 35 ppm Zink an. Vergleichen wir damit den Durchschnittsgehalt des Phyllits von „Bayerland“, so ergeben sich folgende Werte: ZH 1 + ZH 2 ergeben einen Durchschnitt von 90 ppm über 400 m Bohrkernlänge, ZH 3 + ZH 4 ergeben einen Durchschnitt von 200 ppm über 256 m Bohrkernlänge, wobei dieser Wert durch einige Proben mit extrem hohen Zinkgehalten einseitig verschoben ist. Da aber schon ein Zinkgehalt von 90 ppm den Normalgehalt tonig-sandiger Sedimente mindestens (evtl. durch die Analyse nicht erfaßtes Zink noch gar nicht gerechnet) um das Doppelte übertrifft, könnte man sich eine weitere Zinkzufuhr durch (wahrscheinlich submarine) Exhalationen gut vorstellen (siehe auch hoher Turmalin-gehalt).

Das „potentielle Lagerstättenzink“, wie es Borchert (1958, S. 453) für seine Großbereiche (Tiefen- und Ergußgesteine) als neue „Kennziffer“ herausstellt, läßt sich auch im Kleinbereich sinnvoll anwenden. Rechnen wir den Durchschnittszinkgehalt von Schiefern im allgemeinen mit ungefähr 35 ppm ($\pm 30\%$), den Gehalt unserer „Provinz“ (Phyllite der Bienhöhe) mit ungefähr 100 ppm, so ergäbe das ein potentielles Lagerstättenzink von 50–80 ppm. Dieser potentielle Metallgehalt liegt in unserem Fall allerdings nicht praktisch-wirtschaftlich gewinnbar vor.

Blei

Nach der Zusammenstellung bei Wedepohl (1956) von 16 verschiedenen Chloritschiefern, Quarzitschiefern, Phylliten und Glimmerschiefern ergab sich ein Durchschnittsbleigehalt von ca. 15 ppm, nach Green (1959), der gemittelte Analysen von sechs verschiedenen Schiefern bringt, einer von ca. 21 ppm. Der Mittelwert der Bohrungen ZH 1 + ZH 2 erscheint demnach mit 11 ppm ganz normal, wenn man noch einige ppm unaufgeschlossenes Blei mitrechnet. Nur ZH 3 und ZH 4, deren lokale Maxima jedoch das Ergebnis stark verfälschen, zeigen einen anormal hohen Durchschnittsbleigehalt.

Kupfer

Green (1959) bringt in seiner geochemischen Tabelle folgende Cu-Gehalte: Mehrere untersuchte Sandsteine haben einen Durchschnittsgehalt von 10–40 ppm; zehn verschiedene Schiefer haben durchschnittlich 20–30 ppm. Im übrigen schwanken gerade die Kupferwerte sehr stark (ordovicische Schiefer Norwegens haben z. B. 1000 ppm Cu), da Kupfer, auch als Spurenelement, meist als Kupferkies vorliegt (Rankama & Sahama, 1950, S. 696, Fournet'sche Reihe), der sehr leicht oxydierbar ist (im Gegensatz dazu stehen Blei und Zink, die als Spurenelemente in den widerstandsfähigen Silikaten

wie z. B. Orthoklasen, Amphibolen und Glimmern sitzen). Aus diesem Grund geht es so leicht in Lösung des Meerwassers, dessen Tiefseetone durch Sorption unter entsprechenden Bedingungen wieder große Mengen Kupfer binden (siehe oben ordovieische Schiefer, Kupferschiefer).

Die Kupferdurchschnittsgehalte der Bohrungen mit 7—22 ppm liegen etwa im unteren Bereich der Durchschnittsgehalte von Sandsteinen und metamorphen Schiefen, weisen, speziell für dieses Element, also auf keine metallogenetische Provinz.

3.2 Ergebnisse dieser Untersuchungen

Die petrographische, erzmikroskopische und chemische Untersuchung der Bohrkerne brachte folgendes Ergebnis:

In einer gesteinsmäßig sehr einheitlichen Serizitphyllitserie sind Zinkblende- und Pyritanreicherungen (Abb. 8) in verschiedenen, unregelmäßigen Teufen. Die chemischen Anomalien, vor allem von Zink,

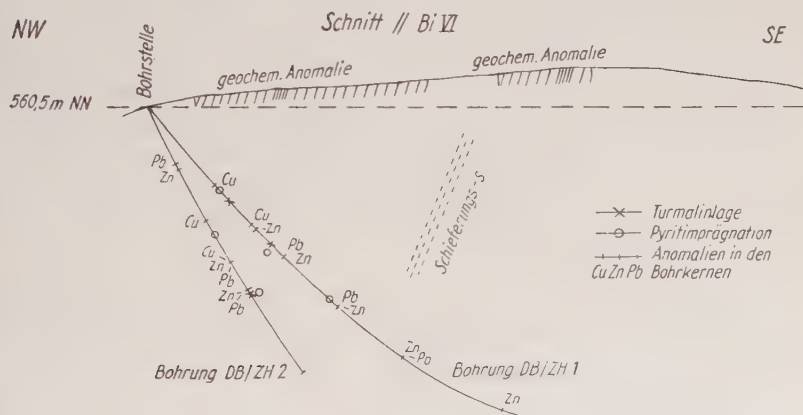


Abb. 8

entsprechen etwa der sichtbaren Zinkblende- und Pyritverteilung. Es liegt hier wahrscheinlich eine primäre Anomalie vor, die am Ende von Kapitel E näher diskutiert wird.

Vergleichen wir nun die übertage erhaltenen sekundären Anomalien der Profile Bi V und Bi VI (siehe Kapitel D 1.4 und Abb. 8) mit den aus den Bohrkernen erhaltenen primären Anomalien, so lassen sich diese ungefähr korrelieren. Wir brauchen nur die Hauptzinkmaxima in Richtung Schieferungs-s nach oben zu verlängern, so kommen wir in den Bereich der Maxima übertage. Die Diskussion, inwieweit so geringe Erzvorkommen Anomalien gleichen Ausmaßes wie z. B. das M.- oder P.-Lager ergeben, folgt am Ende von Kapitel E.

E. Untersuchungen über Diffusionsvorgänge in den Phylliten

1. Allgemeine Einführung in die Vorgänge bei dem viscosen Fluß und bei der Diffusion

Betrachten wir zuerst den wichtigen Unterschied zwischen dem viscosen Fluß und der Diffusion, den v. Engelhardt (1960) wie folgt definiert. Normale Fließvorgänge treten auf: „Wenn ein äußeres Druckgefälle den gesamten Poreninhalt des Gesteins in Bewegung setzt, so daß ein allgemeiner Stofftransport erfolgt, der nach Größe und Richtung von der Permeabilität des Gesteins und der Viscosität der strömenden Medien bestimmt wird.“ Wandern einzelne Bestandteile (Moleküle oder Ionen) infolge eines Konzentrationsgefälles, so tritt an Stelle des viscosen Flusses die Diffusion. Da hierbei die einzelnen Moleküle oder Ionen mit spezifischen Geschwindigkeiten wandern, sind Trennungen gemäß der chemischen Natur der Bestandteile möglich.

Für uns ist zunächst nur die Diffusion von Interesse, die wir näher behandeln wollen.

Nach Jost (1957) ist die Dichte des Diffusionsstromes J einer Substanz in Mischung mit anderen Substanzen als die Menge dieser Substanz definiert, welche in der Zeiteinheit durch eine Bezugsfläche von 1 cm^2 senkrecht hindurchtritt. Die Dimension von J ist Substanzmenge pro cm^2 und sec, wobei die Einheit für die Menge der Substanz nicht festgelegt ist. Sie kann Masse, Molzahl, Molekülzahl oder eine beliebige Größe darstellen.

Wenn x die Koordinate senkrecht zur Bezugsfläche, c die Konzentration der diffundierenden Substanz (gegeben als Substanzmenge pro cm^3) ist, $\frac{dc}{dx}$ also das Konzentrationsgefälle, so erhält man das 1. Fick'sche Gesetz:

$$J = -D \frac{dc}{dx} . \quad D = \text{Diffusionskoeffizient}$$

Sofern im Porenraum eines Gesteins ein Konzentrationsgefälle herrscht, erfolgt ein Konzentrationsausgleich durch dieselbe normale Volumendiffusion, die sich nach v. Engelhardt (1960) grundsätzlich nicht von der Diffusion im freien Flüssigkeitsraum unterscheidet.

Auch hier gilt das 1. Fick'sche Gesetz:

$$J = -D' \frac{dc}{dx}$$

D' ist der für das betreffende Gestein und die Stoffart gültige Diffusionskoeffizient.

Nach v. Engelhardt (1960) liegt der wesentliche Unterschied zwischen Diffusion und viscosen Fluß darin, daß die D' -Werte verschiedener Gesteine für das selbe flüssige oder gasförmige System nicht der Permeabilität proportional sind.

2. Experimentelle Ermittlung des Diffusionskoeffizienten in den Bohrkernproben

Als Diffusionsmedien dienten CuSO_4 - und ZnSO_4 -Lösungen, da ZnS bzw. PbS unter normalen Bedingungen und in kürzeren Zeiten zu wenig Zn^{++} bzw. Pb^{++} in Lösung gebracht hätten. Eine Wanderung hätte unter diesen Umständen mit unseren Mitteln nicht gemessen werden können.

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten diene der sogenannte stationäre Zustand. Diesen Zustand erreicht der Diffusionsstrom je nach den Bedingungen (Konzentration, Temperatur, Medium etc.) nach einer bestimmten Zeit, d. h. die Konzentration ändert sich von diesem Zeitpunkt an in der Folge nicht mehr. Pro Zeiteinheit diffundiert durch einen bestimmten Gesteinsquerschnitt immer dieselbe Menge, sofern die Konzentration des Mediums, in dessen Richtung das Konzentrationsgefälle herrscht, immer auf $c'' = 0$ gehalten wird.

Aus dem 1. Fick'schen Gesetz ergibt sich dann folgende Beziehung:

$$J = -D' \frac{dc}{dx}; \quad J = \frac{m}{f}, \quad m = fJ;$$

$$m = -fD' \frac{dc}{dx}$$

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c'' - c'}{d}, \quad \text{im stationären Fall: } c'' = 0$$

$$m = fD' \frac{c'}{d}$$

$$\underline{D' = \frac{m d}{f c'} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]}$$

Nach dieser Formel kann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden, wenn die einzelnen Größen wie folgt gemessen werden:

m = gemessene diffundierte Substanzmenge pro Zeiteinheit

d = Dicke der Gesteinsplatte in cm

c' = Konzentration der Ausgangssubstanz

f = Fläche der Gesteinsplatte in cm^2

Versuchsanordnung:

Scheiben der Phyllit-Bohrkerne von der Dicke d (0,5—1 cm) werden mit einer wasserdichten Papiermanschette umhüllt, so daß ein flacher Becher ent-

steht. Als Abdichtungsmittel der Fugen und der Manschette hat sich der Kunstharzlack Herosinol (ein in wenigen Stunden polymerisierendes Kunstharz hoher Viskosität) gut geeignet. Der Becher wird zunächst mit Wasser gefüllt und so lange stehen gelassen, bis der Porenraum des Gesteins mit Wasser gefüllt und damit der natürliche Zustand wiederhergestellt ist.

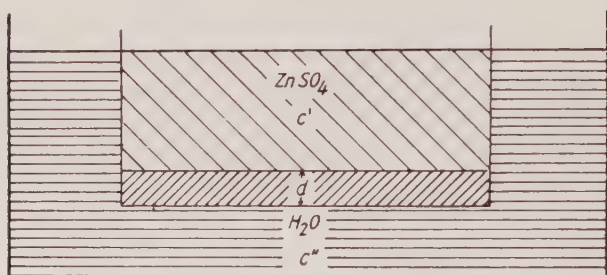


Abb. 9

Mit einigen ml Metallsalzlösung gefüllt (in unserem Fall mit 0,05 bzw. 0,01 % Cu^{++} bzw. Zn^{++} in sulfatischer Lösung) wird nun der Becher in einem Stativ befestigt und in ein Wasserbad mit genau bestimmtem Volumen an H_2O dest. so weit gehängt, daß die Flüssigkeitsoberflächen gleich hoch stehen. So wird eine gravitative Lösungswanderung ausgeschlossen. Die ganze Versuchseinheit wird mit einer Plastikhülle so abgedichtet, daß eine Verdunstung auf das Mindestmaß reduziert wird.

Die durch die Gesteinsplatte in das Wasser der Konzentration $c'' = 0$ hineindiffundierende Substanzmenge wird nun in regelmäßigen kurzen Abständen analysiert und anschließend die Konzentration $c'' = 0$ wiederhergestellt. Nach längerer Zeit ist die pro Zeiteinheit diffundierende Menge konstant (stationärer Zustand), und es läßt sich der Diffusionskoeffizient nach obiger Formel berechnen.

Durch wahrscheinlich inhomogenes Material bedingt verliefen die Versuche nicht genau reproduzierbar. Viele Platten zeigten in den ersten Tagen schon Undichtigkeiten bzw. Risse im Gestein und mußten ausgeschieden werden.

Aus den gemessenen Daten (siehe Abb. 10) ergibt sich, daß die diffundierte Substanzmenge nach etwa 500 Std. (h) konstant wird und im Mittel etwa 0,2 gamma Zn bzw. Cu pro Stunde beträgt.

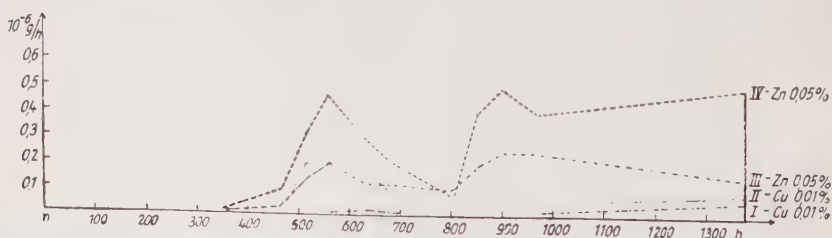


Abb. 10

Berechnen wir für diesen Mittelwert von 0,2 gamma Zn den Diffusionskoeffizienten, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} m &= 0,2 \text{ gamma/h} & D' &= \frac{m d}{f c'} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{h}} \right] \\ d &= 0,7 \text{ cm} \\ f &= 11,3 \text{ cm}^2 \\ c' &= 0,05\% \text{ Zn} = 500 \text{ gamma/ml} \end{aligned}$$

Die Werte in obige Formel eingesetzt ergeben einen Diffusionskoeffizienten von:

$$D' = 2,5 \times 10^{-5} [\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}]$$

Eine Umrechnung auf die übliche Dimension cm^2 pro Tag ergibt für D' :

$$D' = 6 \times 10^{-4} [\text{cm}^2 \text{ d}^{-1}]$$

Nach einer von Garrels et al. (1949) verwendeten Formel können wir, um größenordnungsmäßig eine gewisse Kontrolle zu bekommen, den Diffusionskoeffizienten im vorstationären Zustand bestimmen. Es werden dazu Meßergebnisse verwendet, die erhalten werden, bevor der stationäre Zustand erreicht ist.

Die Formel, die wir hier, ohne nähere Ableitung, aus Garrels et al. (1949) entnehmen wollen, lautet:

$$\frac{c_0 - c}{2 c_0} = \text{Fehlerintegral} \left[\frac{s}{\sqrt{2 D' t}} \right];$$

c_0 = Konzentration der Ausgangssubstanz (entsprechend c')

c = Konzentration der wandernden Front

s = Entfernung der wandernden Front vom Beginn der Diffusion an

D' = Diffusionskoeffizient

Nehmen wir die einzelnen Gesteinsplatten (II—IV, siehe oben die Kurven), so entspricht c_0 der Konzentration der Ausgangssubstanz, und s der Dicke d . Setzen wir für c die jeweilige meßbare Anfangskonzentration der sich bewegendenden Front (die gerade die Strecke s durchwandert hat) und für t die dafür gemessene Zeit, so läßt sich D' errechnen.

Die Werte des Fehlerintegrals sind der bei Garrels angegebenen graphischen Lösung entnommen.

Für Platte II gilt: $c_0 = 100 \text{ gamma Cu}^{++}/\text{ml}$

$c = 1,2 \text{ gamma Cu}^{++}/\text{ml}$

$s = 0,7 \text{ cm}$

$t = 21 \text{ Tage}$

$$D' = 2 \times 10^{-3} [\text{cm}^2 \text{ d}^{-1}]$$

Für Platte III gilt: $c_0 = 500 \text{ gamma Zn}^{++}/\text{ml}$
 $c = 0,45 \text{ gamma Zn}^{++}/\text{ml}$
 $s = 0,7 \text{ cm}$
 $t = 14 \text{ Tage}$ $D' = 1,7 \times 10^{-3} [\text{cm}^2 \text{ d}^{-1}]$

Für Platte IV gilt: $c_0 = 500 \text{ gamma Zn}^{++}/\text{ml}$
 $c = 0,24 \text{ gamma Zn}^{++}/\text{ml}$
 $s = 0,7 \text{ cm}$
 $t = 10 \text{ Tage}$ $D' = 2,5 \times 10^{-3} [\text{cm}^2 \text{ d}^{-1}]$

Vergleichen wir den Diffusionskoeffizienten, den wir aus den im stationären Zustand gemittelten Werten erhalten haben ($D' = 0,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$) mit dem mit Hilfe des Fehlerintegrals aus den momentanen Konzentrationsverhältnissen errechneten ($D' = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$), so ist dieser etwa 3—4 mal höher.

Größenordnungsmäßig können wir also mit einem Diffusionskoeffizienten für Zink und Kupfer von

$$\underline{D' = n \times 10^{-3} [\text{cm}^2 \text{ d}^{-1}] \text{ rechnen, wobei } n = 1 \div 2}$$

Vergleichen wir den Diffusionskoeffizienten eines Gesteins für eine bestimmte Substanz mit dem Diffusionskoeffizienten derselben Substanz im freien Medium, so beschreibt nach v. Engelhardt (1960) der für ein Gestein typische Faktor F die Hinderung der freien Diffusion durch die Gestalt des Porenraumes.

Es gilt dann unter Vorbehalt (siehe unten):

$$D' = \frac{1}{F} D; \quad D = \text{Diffusionskoeffizient bei freier Diffusion}$$

Berechnen wir F aus dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten D und D', so ergibt sich:

$$D = 0,5 [\text{cm}^2 \text{ d}^{-1}] \text{ (nach D'Ans \& Lax (1943) für eine Zn}^{++}\text{-Lsg. von 0,05\% gegen Wasser bei 20}^\circ\text{C)}$$

$$D' = 1,5 \times 10^{-3} [\text{cm}^2 \text{ d}^{-1}]$$

$$F \approx 333$$

Dieser Formationswiderstand F, der die Hemmung der Diffusion beschreibt, gilt nach v. Engelhardt als ein der Porosität ε entsprechender Anteil des zur Verfügung stehenden Querschnittes, dessen Diffusionswege um einen Faktor T verlängert sind. T wird als Tortuosität bezeichnet, und es gilt $F = T/\varepsilon$. Ohne daß hier näher darauf eingegangen wird, soll die Problematik, die v. Engelhardt hier sieht, mit der Gegenüberstellung zweier Formeln angedeutet werden:

$$1. \quad T = \varepsilon^2 F^2 \text{ (nach Kozany-Carman)}$$

$$2. \quad T = \varepsilon F \text{ (nach Winsauer, Cornell und Katz)}$$

v. Engelhardt diskutiert, ob es überhaupt einen Sinn hat, von den aus elektrischen Vorgängen abgeleiteten Tortuositäten den Begriff Tortuosität auf den viskosen Fluß und auf die Diffusion zu übertragen.

Damit wird auch die Beziehung $D' = \frac{1}{F} D$ in Frage gestellt, wenn man aus D' und D den Formations-Widerstandsfaktor berechnet und ihn mit dem aus der folgenden Widerstandsbeziehung erhaltenen Faktor F gleichsetzt. R_0 sei der spezifische elektrische Widerstand einer Gesteinsprobe, r_w der spezifische elektrische Widerstand einer Elektrolytlösung im freien Raum (zur Messung wird die Gesteinsprobe mit der Elektrolytlösung getränkt), so ist $F = R_0/r_w$.

Ohne auf die Methode näher einzugehen, wurden die spezifischen Widerstände einiger Phyllitproben überschlagsmäßig gemessen; $R_0 \approx 50\,000\text{ Ohm cm}$, $r_w \approx 600\text{ Ohm cm}$. Daraus ergibt sich für F ungefähr 85.

Die beiden F -Werte (330 und 85) weichen naturgemäß stark voneinander ab; sicher spielen außer den Meßfehlern auch die oben angedeuteten Formelschwierigkeiten eine Rolle. Jedenfalls berechtigt der aus den Widerstandsbeziehungen erhaltene Formations-Widerstandsfaktor nicht eine Abänderung von D' , obwohl ein Faktor von etwa 300 (stark verfestigte Sandsteine haben nach v. Engelhardt (1960) einen Faktor von 100) etwas hoch erscheint, d. h. der aus den Versuchen errechnete Diffusionskoeffizient etwas größer angenommen werden könnte.

Diese ganzen Überlegungen sollten vor allem für die späteren Berechnungen zeigen, daß der aus den Versuchen rein experimentell gewonnene Diffusionskoeffizient D' größenordnungsmäßig richtig bestimmt wurde.

Die ganzen obigen Beziehungen gelten nach v. Engelhardt besonders für grobporige Gesteine. In unserem Fall haben wir es aber mit einem feinporigen Material zu tun (Porosität sehr klein, ca. 0,05), in dem Adsorptionsvorgänge (siehe auch Correns 1924) eine Rolle spielen. Besonders bei tonigem Material (obere Verwitterungsschichten) fallen die an den Porenwänden adsorbierten Ionen und Moleküle ins Gewicht. Da Messungen darüber nicht durchgeführt wurden, soll lediglich diese Tatsache als Beispiel einer der vielen Faktoren angeführt werden, welche sich mit den Diffusionsvorgängen überlagern können (siehe Kapitel E 4.).

3. Diskussion der möglichen Wanderungsvorgänge unter Berücksichtigung des errechneten Diffusionskoeffizienten

Für die experimentelle Bestimmung des Diffusionskoeffizienten sind wir vom leicht löslichen ZnSO_4 ausgegangen, da in sulfatischer Lösung sehr viel Zn^{++} im Ionenzustand (wir betrachten nur Diffusionsvorgänge in flüssigen Phasen) gehalten werden kann (nach D'Ans & Lax (1943) bei 20°C etwa $0,217\text{ g/ml H}_2\text{O}$).

In sulfidischer Lösung dagegen sind nach Czamanske (1959) folgende Löslichkeiten zu erwarten:

bei pH 3 und	25° C	$0,466 \times 10^{-6}$ g/ml
	100°	$0,7 \times 10^{-6}$
	200°	$1,0 \times 10^{-6}$
	400°	$1,43 \times 10^{-6}$
bei pH 7 und	25° C	$0,67 \times 10^{-10}$
	400°	$1,3 \times 10^{-9}$

Folgende Überlegungen schließen eine Zinkwanderung in rein sulfidischer Lösung aus:

Liegt Zn^{++} in sulfidischer Lösung vor, so ist die höchst erreichbare Konzentration bei einem pH-Wert von 3 (was sicher zu hoch angenommen ist) und 100° (was im Durchschnitt über längere Zeiten etwas zu hoch sein dürfte) 0,7 gamma Zn^{++} /ml H_2O . Jedes weiterhin dazukommende Ion wird als ZnS gefällt, bzw. es kann kein weiteres Zn als Ion in Lösung gehen.

Über eine Gesamterstreckung des Wanderungsweges könnte sich bei rein sulfidischer Lösung also nur eine homogene Verteilung von ca. 0,7 gamma Zn^{++} /ml mit etwas gefällter Zinkblende einstellen. Es müßte erzmikroskopisch in allen Horizonten etwas feinverteilte reine Zinkblende feststellbar sein. Es ist aber im Gegenteil der gesamte erzmikroskopisch sichtbare Zinkblendeanteil \pm primär (Cu, Pb und Fe haben andere Diffusionskoeffizienten und hätten sich bei der Wanderung von der Zinkblende gesondert).

Garrels (1944), Hemley (1953), Hawkes (1957) und Ellis (1959) versuchen die tatsächlich beobachteten Wanderungserscheinungen von ZnS, PbS und CuS mit der Bildung von komplexen Polysulfiden, Thiosulfaten bzw. überhaupt mit „Komplexionen“, die eine wesentlich höhere Löslichkeit aufweisen, zu erklären. Inwieweit solch eine Transportart in unserem speziellen Fall zutrifft, kann hier nicht diskutiert werden.

Der einfachste Weg, um zu einer erhöhten Löslichkeit von ZnS zu kommen, wäre eine Oxydation der S^{--} Ionen auf ihrem Wanderungsweg (siehe Mason 1949 über das Oxydationspotential).

Als weiterer Faktor der Ionenwanderung bzw. der leichteren Löslichkeit der Metallsulfide sei auf die Bildung von elektrischen Feldern durch Eigenpotentialströme oxydierender Erze (besonders in höheren Teufen) hingewiesen. Auf welche Weise solche Felder auf einen Zn^{++} -Diffusionsstrom bzw. auf die Löslichkeit von ZnS wirken, ist noch nicht genau bekannt (siehe Hawkes in Abelson 1959).

Nicht zuletzt ist auch der Einfluß der Regionalmetamorphose zu berücksichtigen, die zumindest vorübergehend ganz andere Reaktionsbedingungen schuf; so wirkt sich die Temperaturerhöhung beschleunigend, die Druckerhöhung allerdings hemmend auf die Diffusionsgeschwindigkeit und die Löslichkeit aus.

In diesem Zusammenhang sei auch noch auf den sog. Filtrationseffekt nach Korzhinskii (in: Ginzburg 1960) hingewiesen. Dort heißt es auf Seite 28:

"The filtration effect, according to D.S. Korzhinskii, is due to different mobilities of individual elements in solutions and in their passage through semi-permeable walls of the filter-rock. This effect is responsible for a delay, a lag on the part of the solute with reference to the solvent, in consequence of which only a part of the substance but not all of it is transferred through the rock."

Die Größe des Effekts sei abhängig von der Porosität der Filterschicht und von den Eigenschaften der Substanz (Molekülgröße, Diffusionskoeffizient, Konzentration).

Ovchinnikov (in: Ginzburg 1960) untersuchte diese Abhängigkeiten und fand dabei: Je niedriger die Konzentration, desto höher der Filtrationseffekt. Im Gegensatz zur Diffusion hemmen Temperaturerhöhung und Druckerniedrigung den Effekt.

Da obige Arbeit erst 1960 zugänglich wurde, sei sie hier, da eigene Versuchsgrundlagen fehlen, nur referiert.

Zur weiteren Diskussion der Wanderungsvorgänge wollen wir folgende Annahmen treffen:

1. Zink war und ist in ausreichender Menge in Lösung.
2. Die Rolle des Transportmediums (sulfidisch, polysulfidisch, sulfatisch usw.) spielt für unsere Betrachtungen keine Rolle.
3. Die Horizontalerstreckung der Lagerstätte ist groß im Verhältnis zu ihrem Abstand von der Erdoberfläche (streng genommen ist nur in diesem Fall die Linearität des Diffusionsvorgangs gewahrt, während bei kleiner Horizontalerstreckung und großem Abstand von der Erdoberfläche der Raumfaktor eine gewisse Rolle spielt).

Für die folgenden Berechnungen finden hauptsächlich die von Garrels et al. (1949) benutzten Formeln Verwendung, die an verschiedenen Kalken vor allem die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Porosität des Materials, von der Temperatur und von der Konzentration der verwendeten Lösung (in diesem Fall KCl) untersuchten.

Berechnen wir den Zeitbedarf einer Diffusionsfront, die 100 m Serizitquarzphyllit durchwandert, bis sie zur Erdoberfläche gelangt.

Für eine überschlagsmäßige Berechnung genügt das Verhältnis

$\frac{s}{\sqrt{t}} = K$, d. h. das Verhältnis der zurückgelegten Strecke einer Konzentrationsfront zur Wurzel aus der dazu benötigten Zeit ist konstant.

$$\frac{s_1}{\sqrt{t_1}} = \frac{s_2}{\sqrt{t_2}}; \quad s_1 = 0,7 \text{ cm} \quad t_1 = 21 \text{ Tage} \\ s_2 = 10\,000 \text{ cm} \quad t_2 = x \text{ Tage}$$

Die Berechnung ergibt für $t_2 = 11,7$ Mill. Jahre.

Bei ungestörter Diffusion brauchte eine Lösung, deren Konzentrationsverhältnis unserer Versuchslösung entspricht, etwa 12 Mill. Jahre, um eine Strecke von 100 m zurückzulegen. Nehmen wir nach dieser Zeit die Bildung eines stationären Zustands an, so würden dann pro Zeiteinheit etwa $0,02 \text{ gamma/cm}^2$ ständig der Erdoberfläche zugeführt. Das bedeutet, daß die 12 Mill. Jahre „Startzeit“, bis ein stationärer Zustand erreicht ist, bei einer Lagerstätte, die mindestens 500 Mill. Jahre alt ist, keine große Rolle spielen.

Die Rechnung erfolgte bei einer Annahme von 250° C, die zumindest während der Regionalmetamorphose weit überschritten wurden. Die Garrelsen Untersuchungen zeigten jedoch, daß gerade die Diffusionsgeschwindigkeit sehr temperaturabhängig ist. Garrels et al. (1949) fanden bei ihren Versuchen eine Geschwindigkeitserhöhung von 3,5% pro Grad C und leiten folgende Beziehung ab:

$$\frac{s_{T_1}}{s_{T_2}} = 1 + 0,035 (T_1 - T_2)$$

Setzen wir für T_1 eine Temperatur von 250° C, die bestimmt zeitweilig erreicht wurde, für $T_2 = 20^\circ$, bei denen Zn^{++} in einer gewissen Zeit die Strecke $s_{T_2} = 0,7$ cm durchwanderte, so ergibt sich für s_{T_1} ein Wert von 6,3 cm.

Bei einer Temperatur von 250° wandert Zn^{++} in derselben Zeit und im selben Medium etwa 9 mal so weit wie bei 20°, bzw. die gleiche Strecke in einem Neuntel der Zeit.

Für das obige Beispiel heißt das: Ein stationärer Zustand könnte sich über eine Strecke von 100 m schon in 1,3 Mill. Jahren ausbilden. Über die Dauer einer Regionalmetamorphose ist zwar wenig bekannt, 1,3 Mill. Jahre überschreitet sie jedoch sicher. Rechnen wir mit Temperaturen zwischen 20° und 250°, so ist (immer unter idealen Bedingungen) der Zeitbedarf erster meßbarer Konzentrationsfronten für 100 m auf jeden Fall zu vernachlässigen.

Auch mit Hilfe des Fehlerintegrals und des gemittelten Diffusionskoeffizienten von $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ ergibt die Berechnung der Zeit, die eine Front mit einer angenommenen Konzentration von 0,2 γ Zn^{++} /ml bei einer Ausgangskonzentration von 500 γ /ml für 100 m braucht, einen Wert von 6 Mill. Jahren bei 20° C. Das bedeutet, daß sich Schwankungen des experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten durch kleinere Fehler größenordnungsmäßig nicht auf das Ergebnis auswirken.

Gehen wir einmal von der Annahme 1. ab, Zn^{++} sei in ausreichender Menge in Lösung, und nehmen wir Zn^{++} in der Größenordnung von 1—10 gamma/ml an (was sehr viel wahrscheinlicher ist als eine Konzentration von 500 gamma Zn^{++} /ml). Das Fehlerintegral zeigt, je mehr sich die Konzentration der Diffusionsfront der Anfangskonzentration nähert, desto längere Zeiten sind nötig, um dieser Anfangskonzentration näherzukommen.

In Zahlenbeispiele übersetzt und ausgerechnet ergibt das:

Ausgangskonzentration c_0	Konzentration c der Diff.-Front in der Zeit t nach der Strecke 100 m	Zeit t
500 γ Zn^{++} /ml	0,2 γ Zn^{++} /ml	6 Mill. Jahre
10	0,2	19
1	0,2	75
1	0,5	175

Der Vergleich zeigt, daß bei der Bildungsmöglichkeit geochemischer Anomalien (siehe Pkt. 4) ein Hauptaugenmerk auf die Größe der Ausgangskonzentration zu richten ist.

Nun scheinen die in den Bodenprofilen gefundenen Substanzmengen (z. B. Zn) viel zu groß, um aus einem laufenden Diffusionsstrom erklärt zu werden. Es muß also eine Anreicherung stattfinden, vor allem, wenn wir bedenken, daß die Größe des laufenden Diffusionsstromes noch kleiner werden kann, wenn wir keine idealen Verhältnisse mehr haben.

Eine Anreicherung kann praktisch von der ersten ankommenden Wanderungsfront an stattfinden, wenn das Zn^{++} sofort im Boden (im Sinne von Scheffer & Schachtschabel 1952, S. 3, als „oberste Verwitterungsschicht und klimabedingtes, petro- und biogenes Umwandlungsprodukt der festen Erdrinde“ verstanden) in einer unlöslichen Verbindung ausgeschieden wird, also nicht als Ion akkumuliert wird; so würde es nämlich sehr bald den ganzen Diffusionsvorgang stoppen, der ja nur einem Konzentrationsgefälle folgt. Eine Abfuhr durch Oberflächenwasser wäre dann allerdings nicht mehr nach dem ausgefallten Stadium denkbar, es sei denn als z. B. metall-organischer, löslicher Komplex, in dem Zn nicht mehr als Ion wirkt. Dies ist wahrscheinlicher als eine Abfuhr im Grundwasserstrom, der wie eine Art Filter nur minimale Anteile des Diffusionsstromes in den Ausfällungshorizont (= Boden) passieren lassen dürfte. Damit kommen wir zum Einfluß des Klimas auf die Bildung bzw. „Konservierung“ geochemischer Anomalien. Die Arbeiten von Huff (1951, 1952) und Clarke (1953) zeigen z. B., daß im semiariden bis ariden Klimabereich sehr hohe geochemische Anomalien entstehen können. Der Hauptgrund dafür ist einmal die geringe Abfuhr und zum andern der verstärkte Transport durch Verdunstung aufsteigender Lösungen.

Je nach der Porosität des Gesteins und der Art des gebildeten Bodens spielt hier die Kapillarwirkung eine entscheidende Rolle, allerdings nur so lange, als der sog. Kapillarsaum (Keil, 1959) nicht zu tief abreißt und so das Wasser der Verdunstung entzieht.

Wie groß die Kapillarwirkung im Gegensatz zur Diffusion sein kann, zeigte größenordnungsmäßig ein kleiner schematischer Versuch: Ein Phyllitbohrkern von etwa 70 cm Länge wurde angefeuchtet, in ein Stativ gespannt und in eine etwa 5 %ige CuSO_4 -Lösung mit seinem unteren Ende gehängt. Nach ungefähr 10 Tagen ließen sich zwischen 0,05 und 0,1 % Cu in allen Teilen des Bohrkerns bis zu seinem oberen Ende nachweisen.

Der Versuch zeigt, daß unter günstigen Bedingungen (kontinuierlich aufsteigende Kapillarströme, entsprechend schnelle Verdunstung von Wasser an der Oberfläche) große Stoffmengen nach oben transportiert werden können.

Verschiedenes Klima hat weniger Einfluß auf den allgemeinen Transport der Ionen (höchstens in den obersten 10–20 m) und damit auf die Bildung einer Anomalie, als vielmehr auf die Erhaltung einer Anomalie.

Kommen wir wieder zu idealen Verhältnissen zurück und berechnen die Substanzmengen, die transportiert werden könnten. Nehmen wir überschlagsmäßig einen konstanten Diffusionsstrom von nur $0,001 \text{ gamma Zn}^{++}/\text{cm}^2$ und Stunde, so ergäbe das in 500 Mill. Jahren: $0,001 \times 10^{-6} \times 8760 \times 500 \times 10^{-6} \text{ g Zn/cm}^2 = 4380 \text{ g/cm}^2 = 43,8 \text{ to/m}^2$, d. h. 43,8 to ausgefällte bzw. abgeführte Menge Zink pro m^2 Erdoberfläche (im Hauptmaximum). Das ist sicher ein viel zu hoher Wert, der aber zeigt, daß unter idealen Bedingungen (siehe Annahmen zu Beginn der Berechnungen) der Diffusionsstrom allein eine geringmächtige Lagerstätte oder Imprägnationszone auflösen könnte.

Große Mengen werden so tagtäglich den Meeren zugeführt, wo sie sich im entsprechenden Milieu wieder abscheiden und den Kreislauf wieder von vorn beginnen können.

4. Diskussion der Bedingungen, unter denen geochemische Anomalien überhaupt entstehen können

Diskutieren wir ganz allgemein die Bildung geochemischer Anomalien in Böden (Definition siehe oben), so können wir folgende vereinfachte Situation konstruieren:

Wir nehmen eine punktförmige Lagerstätte in 100 m Tiefe in homogenem Gestein an (siehe schematische Zeichnung Abb. 11), die ungestört einen Diffusionsstrom nach allen Seiten aussendet.

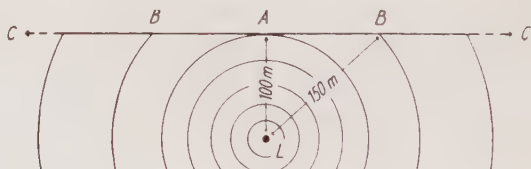


Abb. 11

Die der Erdoberfläche zugeführte Menge sei a , die im Boden verbleibende Menge b , die durch Oberflächenwässer, Fließ- und Lösungsvorgänge abgeführte Menge sei c .

Streng genommen gilt die folgende Berechnung nur für eine ausgedehnte Platte (siehe Annahme Seite 79), wir wollen jedoch von dem Fehler absehen und die Diskussion mit einer punktförmigen Lagerstätte beginnen.

Es ergeben sich folgende Fälle:

1. $b > c$

Im Punkt A, den die erste Front in z. B. 10 Mill. Jahren erreiche, sammelt sich pro Zeiteinheit die Menge $b = a - c$ an. Betrachten wir Punkt B, dessen Entfernung von der Lagerstätte 150 m sei, so erreicht

dieselbe erste Front B erst in 22,5 Mill. Jahren, d. h. A hat 12,5 Mill. Jahre voraus, um anzureichern. Bei konstanter Abfuhr könnte B den Vorsprung nie mehr einholen. In diesem Fall käme es zur Bildung einer Anomalie, die von Pkt. A als Maximum kontinuierlich in Richtung B abnehmen würde und in einem Punkt C, der so weit von A entfernt ist, daß die ersten Fronten schon das 10—20 fache an Zeit bräuchten, dem „background“ des Gebietes nahekäme.

2. $b \geq c$

Dieser Fall kann zur Bildung einer schwachen Anomalie führen, da eine merkbliche Anreicherung erst nach sehr langer Zeit möglich ist. Wahrscheinlich ergeben sich aber nur undeutliche Anomalien mit schwachem Kontrast.

3. $b < c$

Unter diesen Umständen wird jedes ankommende Teilchen, gleich zu welcher Zeit, abgeführt; es kann sich keine Anomalie bilden.

Nehmen wir nun eine plattenförmige horizontale Lagerstätte an (siehe schematische Zeichnung Abb. 12), so liegen die Fälle 1—3 ähnlich. Die erste Front erreicht die Erdoberfläche nicht in einem Punkt, sondern in einer Fläche (Schnitt in der Zeichnung A_1 — A_2). Die Mengenkalkulation gilt wie bei der punktförmigen Lagerstätte.

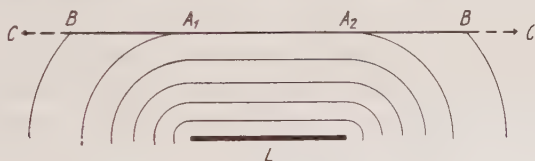


Abb. 12

Schließlich wollen wir noch betrachten, bis aus welchen Tiefen, unter idealen Bedingungen, sich eine geochemische Anomalie ausbilden kann.

Dazu verwenden wir wieder die Beziehung:

$$s_1 : \sqrt{t_1} = s_2 : \sqrt{t_2}$$

$s_1 = 0,7 \text{ cm,}$	$t_1 = 21 \text{ Tage}$
$s_2 = x \quad ,$	$t_2 = 500 \text{ Mill. Jahre}$

Die Berechnung ergibt für s_2 einen Wert von 542 m, d. h. läge eine Lagerstätte (plattenförmig, mit den Konzentrationsverhältnissen unseres Versuchs) in etwa 540 m Tiefe, so würde eine Diffusionsfront mit der Konzentration 0,02 gamma/cm² erstmals in 500 Mill. Jahren an die Erdoberfläche gelangen.

Größenordnungsmäßig dürfte also eine Tiefe von 300 m als tiefste nachweisbare Grenze für ein Erzlager unter diesen Bedingungen gelten, falls ein Transport nur durch den Diffusionsstrom angenommen würde.

Wir hatten bis jetzt nur ideale Bedingungen angenommen, Homogenität des Gesteins, keine dem Diffusionsstrom gegen oder gleichgerichtete Fließbewegungen.

Im natürlichen Fall (bei Profil E und F) wurde deutlich, daß die Inhomogenitäten des Gesteins sicher eine große Rolle bei dem Transport der Metalle spielen (siehe Kapitel D 1.22). Sie bedingen eine Betonung des viscosen Flusses in vorgezeichneten Richtungen, der dann gleich- oder gegengerichtet den Diffusionsstrom in Richtung Konzentrationsgefälle an Transportfähigkeit übertreffen kann.

Die beiden schematischen Zeichnungen (Abb. 13) machen deutlich, daß, im Gegensatz zum homogenen Gestein, geochemische Anomalien

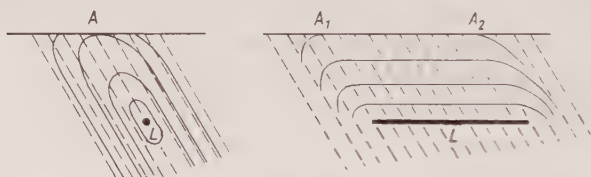


Abb. 13

in inhomogenem Gestein (verursacht durch Schichtung, Schieferung, Klüftung, Störung etc.) verstärkt werden können. Fließvorgänge können sich in solchen Inhomogenitäten viel ungehinderter ausbilden.

Bei der punktförmigen Lagerstätte wird der Diffusionsstrom in Inhomogenitätsrichtung verstärkt, quer dazu geschwächt, d. h. bei Annahme eines verstärkten Transports nach oben wird der Kontrast der Anomalie um A stärker.

Bei der plattenförmigen Lagerstätte konzentriert sich das Maximum schärfer um A_1 — A_2 , der Kontrast wird ebenfalls größer als bei der Diffusion im homogenen Gestein.

Wovon hängt nun eigentlich die Bildung geochemischer Anomalien (nicht mehr unter idealen Bedingungen betrachtet) ab? Doch hauptsächlich von dem Verhältnis aufsteigender Transport- (Diffusionsstrom, Filtrationseffekt, aufsteigende Lösungen durch Verdunstung, Wärmekonvektion und Kapillarität) zu absteigenden Fließströmen (Sickerwässer durch Niederschlag). In allen untersuchten Gebieten, in denen geochemische Anomalien beobachtet werden konnten, ist offensichtlich der aufsteigende Lösungstransport größer, unabhängig davon, welche Mengen nun im Boden akkumuliert werden oder nicht. Dies muß als Tatsache hingenommen werden, da eine Übersicht der Größenordnungen und Auswirkungen der absteigenden Fließbewegungen fehlt.

Betrachten wir die Bildung geochemischer Anomalien nicht an der Erdoberfläche im Boden, sondern im unverwitterten Ausgangsgestein. Im idealen Fall, bei homogenem Gestein, dürften sich dann keine sekundären Anomalien bilden. Die Analyse einer Bohrung in Richtung einer angenommenen Lagerstätte müßte eine kontinuierliche Zunahme der Gehalte zeigen. Da diese Gehalte des laufenden Diffusionsstromes aber sehr gering sind (je nach der Ausgangskonzentration), wird sich das Verhältnis „background“ zu „Konzentrationshof“ um eine Lagerstätte erst in sehr geringem Abstand von der Lagerstätte so weit ändern, daß ein Unterschied analytisch gefunden werden kann. Sekundäre Anreicherung (sekundäre Anomalien) im Gestein können nur durch „Adsorptionshorizonte“ (z. B. tonige Zwischenlagen) oder durch physikochemisch bedingte Ausfällungshorizonte (z. B. Zementationszone), also durch Inhomogenitätsbereiche des Gesteins, bewirkt werden.

In unserem speziellen Fall der Bohrungen Bienhöhe zeigten sich jedoch starke Anomalien anderer Natur. In einförmigem Gestein liegen zwischen Zehnern von Metern geringer Gehalte einzelne Maxima (also keine sekundären Anreicherungen). Wie schon im Kapitel D 3.2 beschrieben, handelt es sich hier sehr wahrscheinlich um primäre Anomalien, wie die erzmikroskopische Untersuchung zeigte. Zwischen diesen einzelnen Imprägnationszonen bzw. primären Anomalien schaffte der Diffusionsstrom wahrscheinlich die gefundene homogene Verteilung der einzelnen Werte.

Diese primären Anomalien der Bohrkerne verursachten übertage die sekundären im Boden (siehe D 3.2 Abb. 8), wobei es nun sehr interessant ist, daß diese in ihrem Kontrast etwa denen über dem P.- und M.-Lager entsprechen. Daraus müssen wir aus dem Naturexperiment folgern, daß sich, zumindest für unser Gebiet, Schwermetallanreicherungen untertage nicht in ihrer Tiefenlage und in ihrer Mächtigkeit durch übertage erhaltene Anomalien abschätzen lassen. Unbauwürdige Imprägnationen ergeben unter denselben Bedingungen (etwa gleiche Horizontalerstreckung, gleiche Löslichkeitsbedingungen) dieselben sekundären Anomalien übertage wie mächtige Lagerstätten. Theoretische Überlegungen führen uns zu dem gleichen Schluß. Eine Imprägnation oder wenig mächtige Lagerstätte darf natürlich nicht so klein sein, daß sie im Laufe der Zeit aufgelöst wird.

F. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die geochemischen Untersuchungen im Gebiet der Grube „Bayerland“ führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Die bekannten Erzkörper lassen sich übertage im Boden mit Hilfe der Analyse von Kupfer, Zink und Blei bis aus einer Tiefe von ungefähr 200 m nachweisen.

2. Es ist dazu eine vertikale Probenahme von 0—100 cm erforderlich, da sich in den Böden keine bestimmten „Adsorptionshorizonte“ feststellen ließen.
3. Eine Prospektion in der Weitererstreckung der Erzkörper brachte keine neuen Anomalien. Es ist nicht damit zu rechnen, daß ähnliche Erzkörper im untersuchten Gebiet zwischen 0 und 200 m vorkommen.
4. Der Versuch, den Magnetkieskörper aus etwa 50 m Tiefe mit Hilfe biogeochemischer Methoden nachzuweisen, hatte teilweisen Erfolg:
 Die Zinkwerte von Fichtennadeln und Preiselbeerzweigen und die Bleiwerte der Fichtennadeln, Preiselbeerblätter und -zweige bilden die ungefähre Lage des Erzkörpers gut ab.
 Die Kupferwerte sämtlicher untersuchter Pflanzenteile waren uncharakteristisch, ebenso die Zinkwerte der Preiselbeerblätter und sämtliche Werte der Fichtenzweige.
5. a) Die petrographische Bearbeitung der vier im Gebiet der Bienhöhe niedergebrachten Kernbohrungen brachte den Nachweis einer sehr einheitlichen Serizitquarzphyllitserie mit häufigen Quarzmobilisaten. Mehrere Lagen darin, die zu etwa 48% aus Turmalin bestehen, sprechen für eine erhöhte Borzufuhr.
 b) Die erzmikroskopische Bearbeitung ergab eine eigenartige Zinkblende-Rutil-Anatas-Paragenese mit hohen Ilmenit- und geringen Kupferkies- und Bleiglanzgehalten. Die auftretenden Pyrit- und Zinkblendeanreicherungen sind wahrscheinlich primär und können mit der Borzufuhr im Zusammenhang stehen.
 c) Die chemische Analyse der Bohrkerne bestätigte z. T. die sichtbaren Anreicherungen, die in ihrer Lage mit den sekundären geochemischen Anomalien übertage korreliert werden konnten. Es wird hier die theoretische Überlegung bekräftigt, daß Imprägnationen einerseits und mächtige Lagerstätten gleicher Ausdehnung andererseits übertage etwa Anomalien gleichen Kontrasts ergeben.
6. Es wird experimentell der Diffusionskoeffizient für Zinksulfat in den vorliegenden Phylliten bestimmt. $D' = n \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$; $n = 1$ bis 2.
7. Es werden an Hand dieses Koeffizienten mögliche Wanderungsvorgänge der Schwermetallionen und Bildungsmöglichkeiten geochemischer Anomalien diskutiert:
 a) Die Löslichkeit der Schwermetallsulfide ist zu gering, um unter normalen Bedingungen eine ausreichende Wanderung zu sichern. Die vorhandene Ausgangskonzentration bzw. das damit verbundene Konzentrationsgefälle ist die Hauptursache für die Größe des Diffusionsstromes pro Zeit und Entfernung.

- b) Die Menge eines laufenden Diffusionsstromes reicht ohne Akkumulation im Boden nicht aus, um eine nachweisbare Anomalie zu bilden.
- c) Die für die Diffusionsvorgänge vorhandene Zeit reicht aus, um (ohne Berücksichtigung der geringen Löslichkeit der Sulfide) genügende Mengen bis aus einer Tiefe von etwa 300 m und bis zu einer im Boden nachweisbaren Anreicherung zu bringen.
- d) Die Bildung von geochemischen Anomalien im Boden hängt nur ab vom Verhältnis aufsteigender Lösungs-transport- zu absteigenden Fließströmen.
- e) Geringmächtige Imprägnationen oder Lagerstätten können durch die Wirkung des Diffusionsstromes aufgelöst werden.
- f) In Gesteinen ohne Adsorptions- oder Ausfällungshorizonte können sekundäre geochemische Anomalien durch das Wirken der Diffusion allein nicht entstehen. Für die geochemische Prospektion einer Lagerstätte mit Hilfe von Bohrungen im höffigen Gebiet bleibt dann nur die Zunahme der Schwermetallgehalte in Richtung der gesuchten Lagerstätte infolge des Konzentrationsgefälles. Der nachweisbare „Hof“ um eine Lagerstätte dürfte allerdings von sehr geringer Ausdehnung sein.

G. Literatur

- Abelson, P. H., *Researches in Geochemistry*. New York (John Wiley) 1959, pp. 511.
- Almond, H., and Morris, H. T., *Geochemical techniques in recent investigations in the Tintic District, Utah*. *Econ. Geol.* **46**, 608—625 (1951).
- Bailey, S. W., Cameron, E. N., Spedden, H. R., and Wegge, R. J., *The alteration of ilmenite in beach sands*. *Econ. Geol.* **51**, 263—279 (1956).
- Bloom, H., *A field method for the determination of ammoniumnitrate soluble heavy metals in soils*. *Econ. Geol.* **50**, 553—541 (1955).
- Borchert, H., *Neuere geochemische Untersuchungen von Blei und Zink in lagerstättenkundlicher Sicht*. *Z. D. G. G.* **110**, 450—472 (1958).
- Brundin, N., *Method of locating metals and minerals in the ground*. U. S. patent 2, 158 980 v. 16. 5. 1939.
- Clarke, O. M., *Geochemical prospecting for copper at Ray/Arizona*. *Econ. Geol.* **48**, 39—45 (1953).
- Correns, C. W., *Die Bedeutung der Adsorption für die Bildung syngenetischer Lagerstätten*. *Ztschr. f. prakt. Geol.* **32**, 145—154. Halle 1924.
- Czamanske, G. K., *Sulfide solubility in aqueous solutions*. *Econ. Geol.* **54**, 57—63 (1959).
- Dorn, P., *Pflanzen als Anzeichen für Erzlagerstätten*. *Der Biologe* **6**, 11—13. München 1937.
- D'Ans, J., und Lax, E., *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Berlin (Springer) 1943, pp. 1896.
- Ellis, A. J., *The solubility of zinc sulfide in water at high temperatures*. *Econ. Geol.* **54**, 1035—1039 (1959).

- Engelhardt, W. v., *Der Porenraum der Sedimente*. Heidelberg (Springer) 1960, pp. 207.
- Fruth, I., *Geochemische Felduntersuchungen im Gebiet der Grube „Bayerland“*. Unveröffentlichte Diplomarbeit an der Universität München (1958).
- Fulton, R. B., Prospecting for zinc using semiquantitative chemical analyses of soil. *Econ. Geol.* **45**, 654—670 (1950).
- Garrels, R. M., Solubility of metal sulphides in dilute vein-forming solutions. *Econ. Geol.* **39**, 472—483 (1944).
- Garrels, R. M., Mineral species as functions of pH and oxydation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxydation and secondary enrichment of sulfide ore deposits. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **5**, 153—168 (1954).
- Garrels, R. M., Dreyer, R. M., and Howland, A. L., Diffusion of ions through intergranular spaces in watersaturated rocks. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **60**, 1809—1828 (1949).
- Green, J., Geochemical Table of the elements for 1959. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **70**, 1127—1184 (1959).
- Goldschmidt, V. M., *Grundlagen der quantitativen Geochemie*. *Fortschr. Min.* **17**, 112—156. Berlin 1933.
- Goldschmidt, V. M., *Geochemistry*. Oxford 1954, pp. 730.
- Ginzburg, I. I., *Principles of geochemical prospecting*. London (Pergamon Press) 1960, pp. 311.
- Hawkes, H. E., Geochemical prospecting for ores. *Econ. Geol.* **44**, 706—712 (1949).
- Hawkes, H. E., Geochemical prospecting investigations in the Nyebe Lead-Zinc District, Nigeria. *U. S. G. S. Bull.*, 1000-B, 51—101 (1954).
- Hawkes, H. E., *Principles of geochemical prospecting*. *U. S. G. S. Bull.*, 1000-F, 225—355 (1957).
- Hemley, J. J., A study of lead solubility and its relations to ore deposition. *Econ. Geol.* **48**, 113—138 (1953).
- Huff, L. C., A sensitive field test for detecting heavy metals in soil or sediment. *Econ. Geol.* **46**, 524—540 (1951).
- Huff, L. C., Abnormal Cu, Pb and Zn content of soil near metalliferous veins. *Econ. Geol.* **47**, 517—542 (1952).
- Iwantscheff, G., *Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse*. Weinheim 1958, pp. 272.
- Jost, W., *Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung*. *Fortschr. phys. Chem.* **1**, pp. 177. Darmstadt 1957.
- Karkhanavala, M. D., and Momin, A. C., The alteration of ilmenite. *Econ. Geol.* **54**, 1095—1102 (1959).
- Keil, K. F. G., *Geotechnik*. Halle (VEB Knapp) 1959, pp. 1456.
- Laatsch, W., *Dynamik der mitteleuropäischen Mineralböden*. Dresden (Th. Steinkopf) 1957, pp. 280.
- Lakin, H. W., Stevens, R. E., and Almond, H., Field method for the determination of Zn in soils. *Econ. Geol.* **44**, 296—306 (1949).
- Lovering, T. S., Huff, L. C., and Almond, H., Dispersion of Copper from the San Manuel Copper Deposit Arizona. *Econ. Geol.* **45**, 493—514 (1950).
- Mason, B., Oxydation and reduction in geochemistry. *J. Geol.* **57**, 62—72 (1949).
- Maucher, A., Über die Kieslagerstätte der Grube „Bayerland“ bei Waldsassen in der Oberpfalz. *Ztschr. angew. Mineral.* **II**, 219—275. Berlin 1939.
- Ramdohr, P., *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*. Berlin (Akademie) 1955, pp. 875.
- Rankama, K., and Sahama, Th. G., *Geochemistry*. Chicago (University Press) 1950, pp. 912.

- Saukow, A. A., *Geochemie*. Berlin (VEB Technik) 1953, pp. 311.
- Scheffer, F., und Schachtschabel, P., *Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde*. I. Teil: Bodenkunde. Stuttgart (F. Enke) 1952, pp. 239.
- Sproß, W., Gefügeanalyse und tektonische Geschichte der Grube „Bayerland“ im Oberpfälzer Wald. N. Jb. Min. Abh. **86**, 393—436. Stuttgart 1954.
- Walther, H., Pb-Zn-Gehalte in Oberharzer Böden. *Erzmetall* **9**, 358 (1956). [Ref.]
- Warren, H. V., and Delavault, R. E., Further studies in biogeochemistry. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **60**, 531—560 (1949).
- Warren, H. V., and Delavault, R. E., Geochemical prospecting finds widespread application in British Columbia. *Min. Eng.* **5**, 980—981 (1953).
- Warren, H. V., Delavault, R. E., and Irish, R. J., Biochemical investigations in the Pacific north-west. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **63**, 435—484 (1952).
- Warren, H. V., and Howatson, C. H., Biogeochemical prospecting for copper and zinc. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **58**, 803—820 (1947).
- Wedepohl, K. H., Untersuchungen zur Geochemie des Zinks. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **3**, 93—142 (1953).
- Wedepohl, K. H., Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **10**, 69—148 (1956).
- Worthington, J. E., Biogeochemical prospecting at the Shawangunk Mine. — A case study. *Econ. Geol.* **50**, 420—429 (1955).

Anschrift des Verfassers: Dr. Irmin Fruth, München, Luisenstr. 37.
Institut für allgemeine und angewandte Geologie und Mineralogie.

Tafelerklärungen

Tafel I

Vertikalverteilung von Kupfer, Blei und Zink in verschiedenen Bodenproben (Kreis im Nullpunkt = Probenahmepunkt liegt über vererztem Gebiet).

Tafel II

Horizontalverteilung von Kupfer, Blei und Zink in Profilen über P.- und M.-Lager der Grube „Bayerland“ (schwarze Linie über der Abszisse = ungefähre Projektion der Erzkörper an die Erdoberfläche).

Tafel III

Vertikalverteilung von Kupfer, Blei und Zink in verschiedenen Bodenproben im Gebiet der „Bienhöhe“.

Horizontalverteilung von Kupfer, Blei und Zink in Profilen im Gebiet der „Bienhöhe“.

Tafel IV

Horizontalverteilung von Kupfer, Blei und Zink im Nahbereich eines Abwasserbaches.

Horizontalverteilung von Kupfer, Blei und Zink im Gebiet des Griesbrunnen.

Tafel V

Horizontalverteilung von Kupfer, Blei und Zink in Profilen quer zur vermuteten Weitererstreckung des P.- und M.-Lagers.

Tafel VI

Tafel VII

Vertikalverteilung von Kupfer, Blei und Zink der Bohrung
DB/ZH 1, 0—250 m.

Tafel VIII

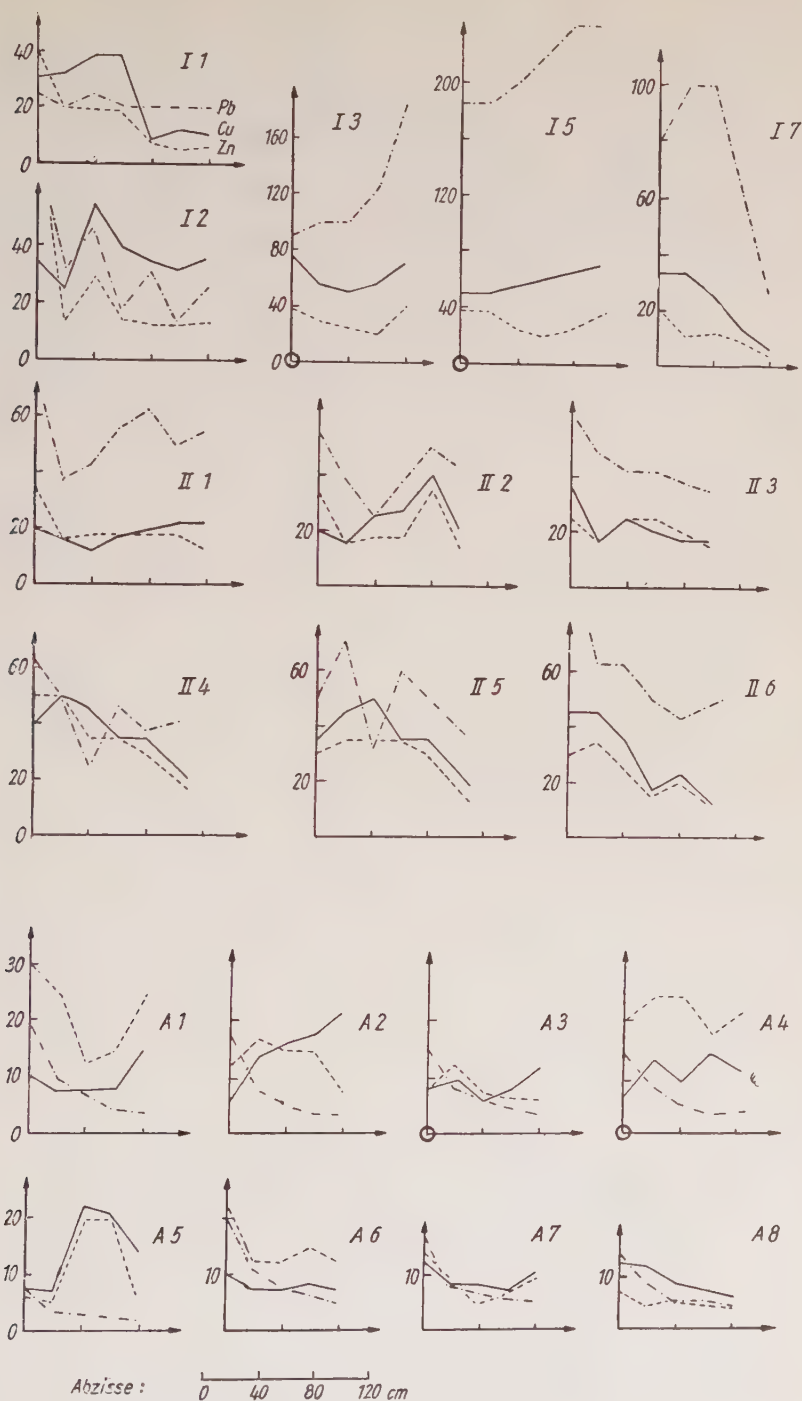
Vertikalverteilung von Kupfer, Blei und Zink der Bohrung
DB/ZH 2, 0—150 m.

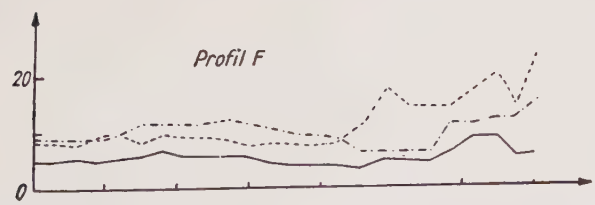
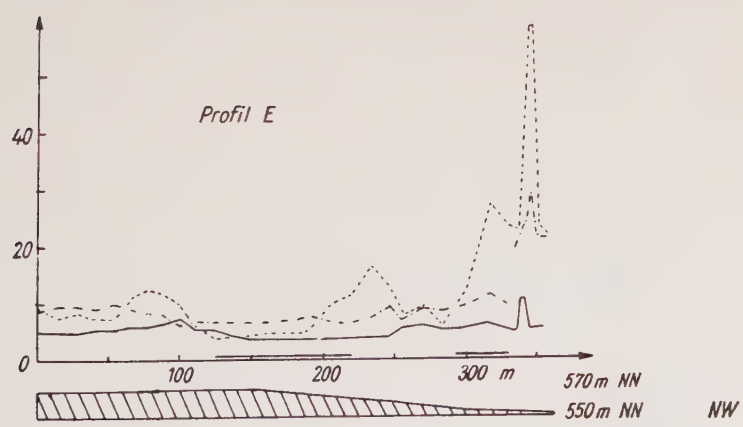
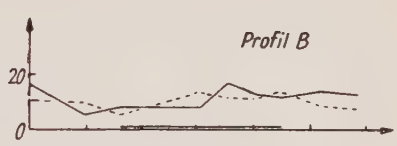
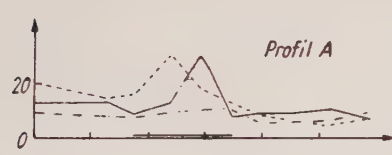
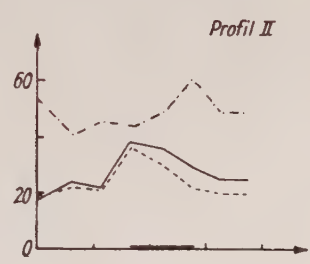
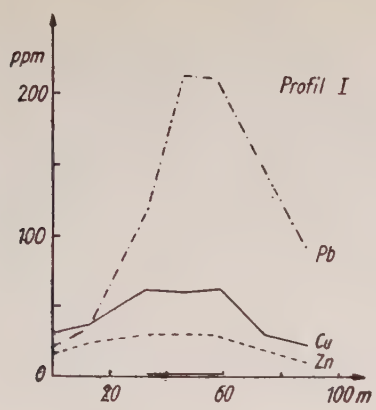
Tafel IX

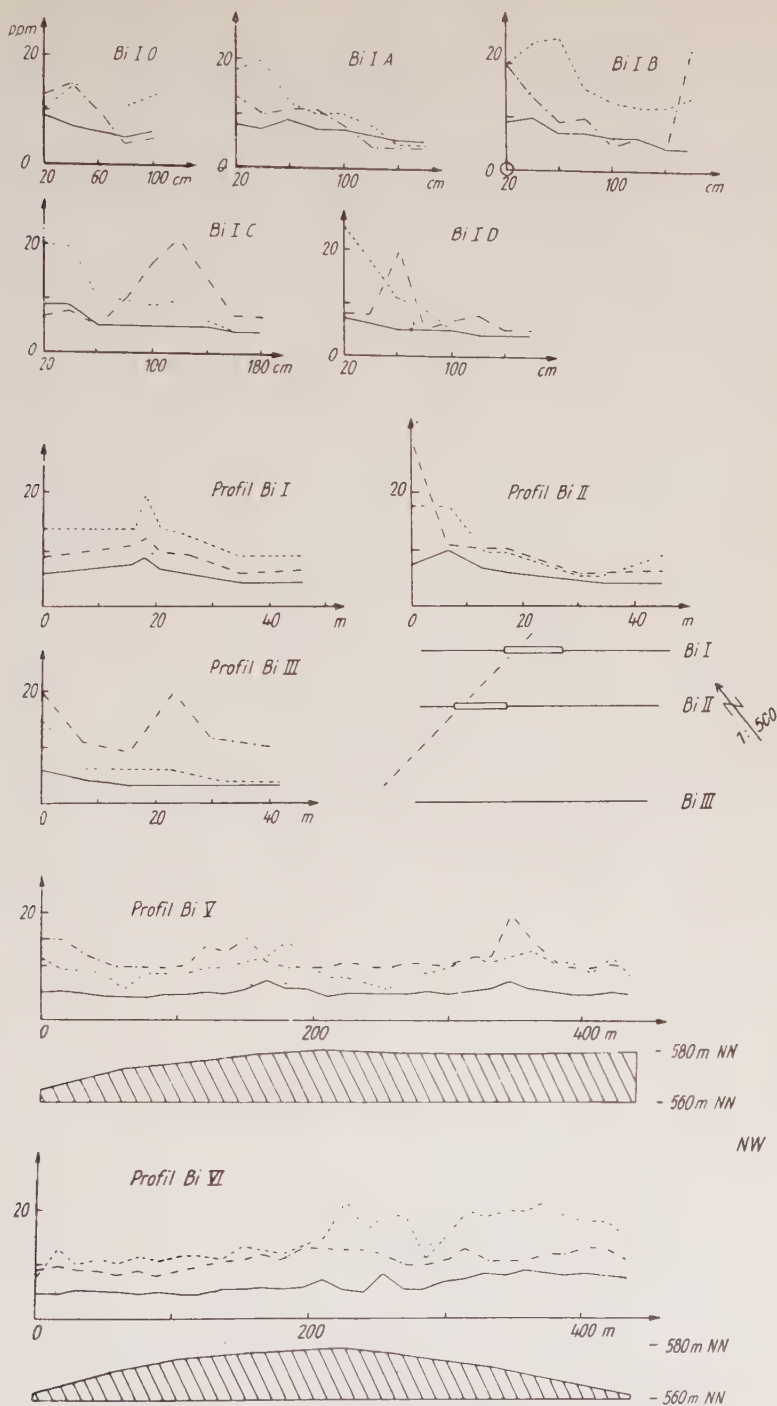
Vertikalverteilung von Kupfer, Blei und Zink der Bohrung
DB/ZH 3, 0—106 m.

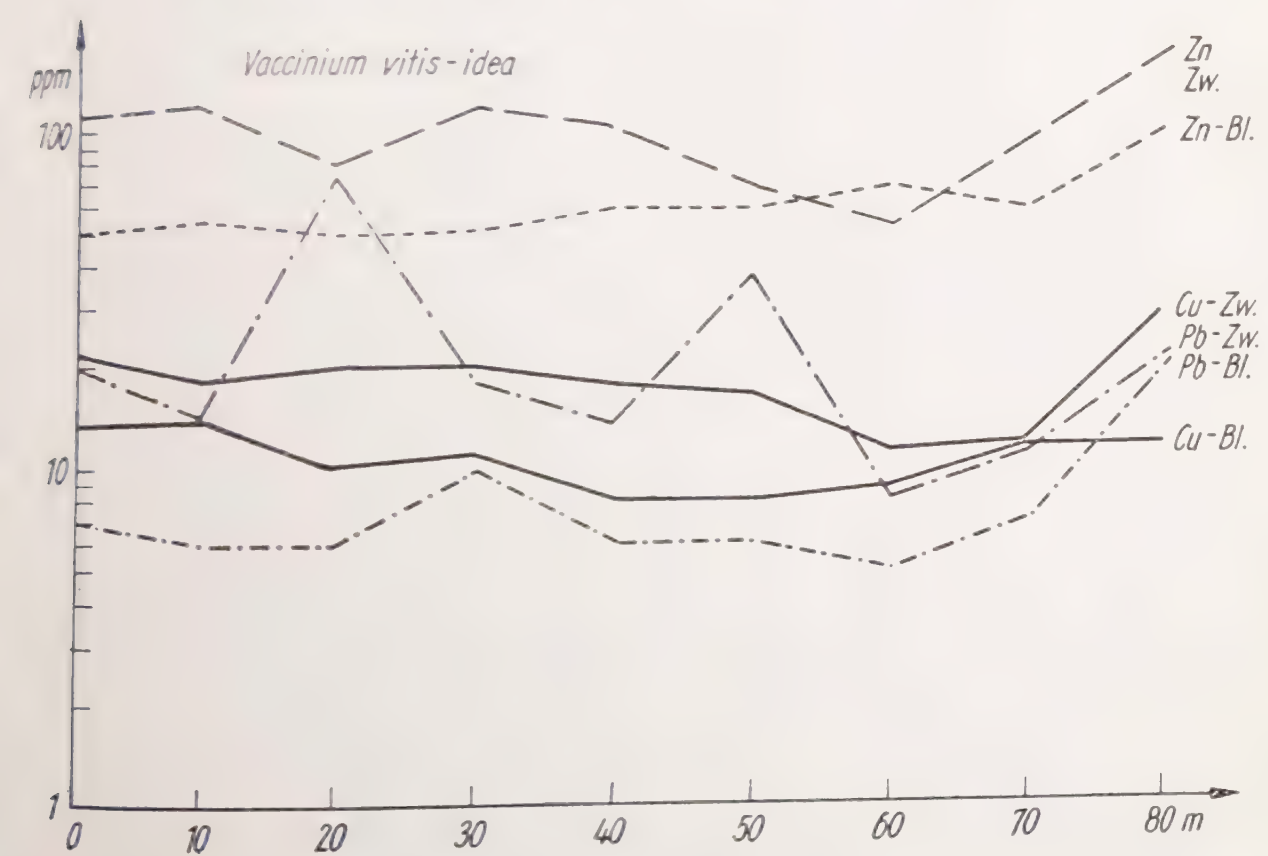
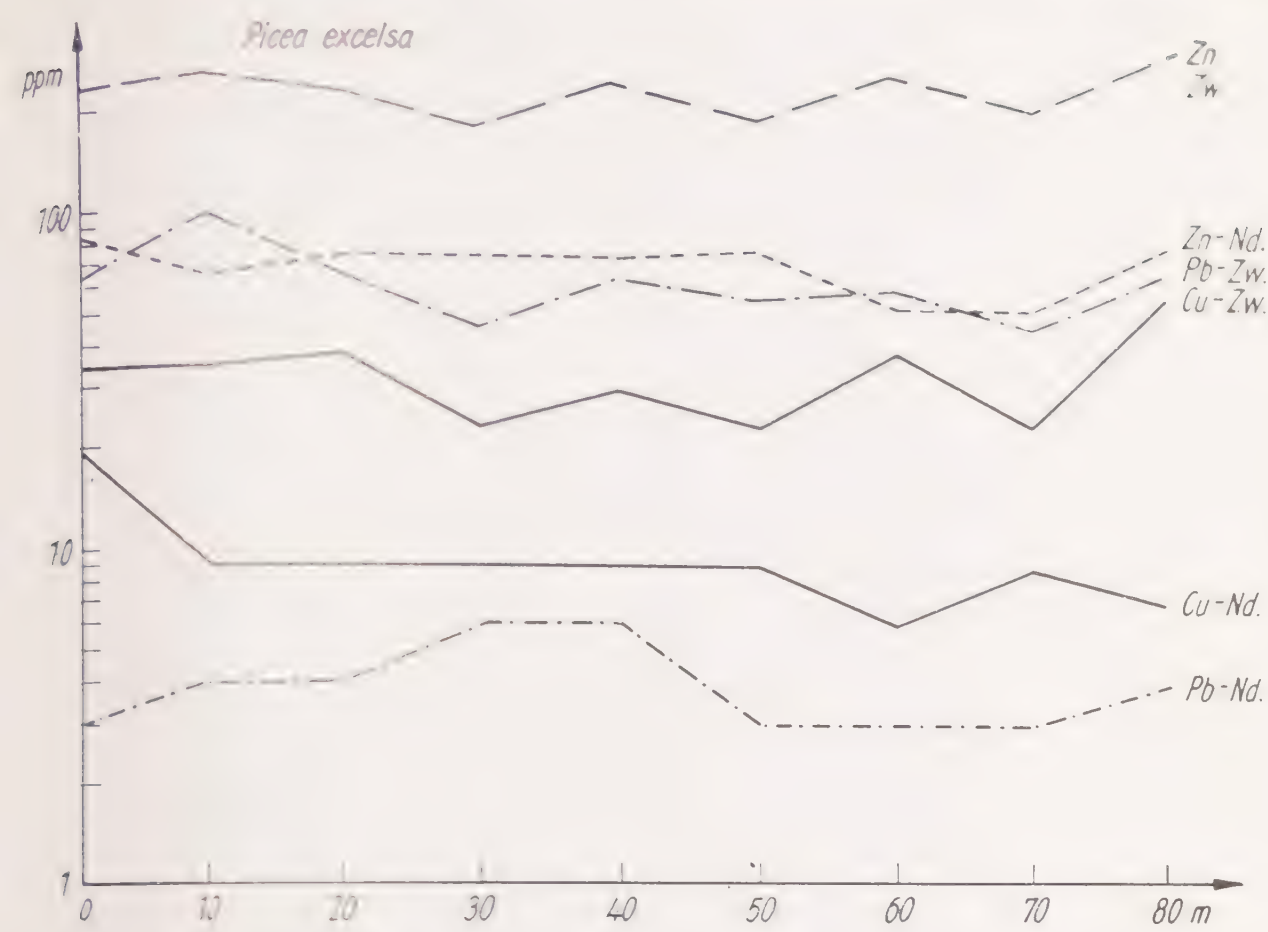
Tafel X

Vertikalverteilung von Kupfer, Blei und Zink der Bohrung
DB/ZH 4, 0—150 m.

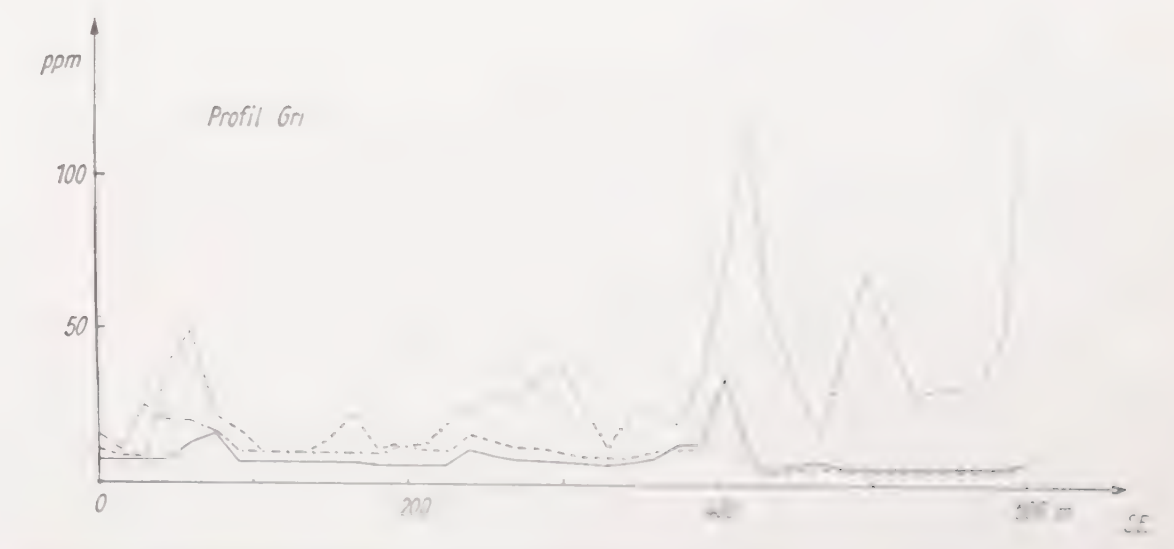
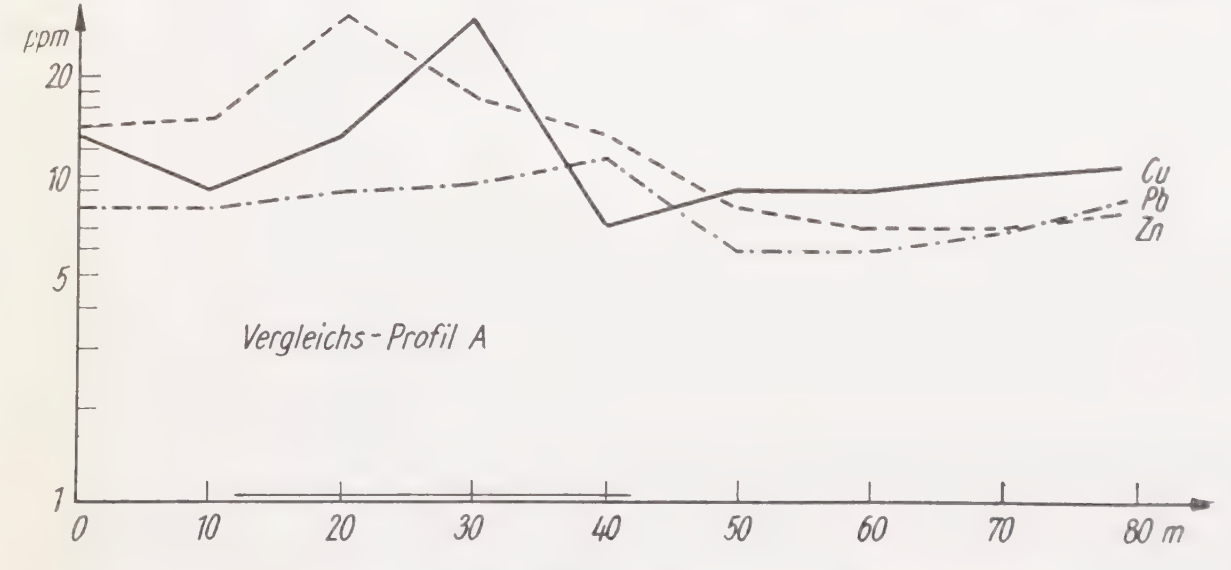
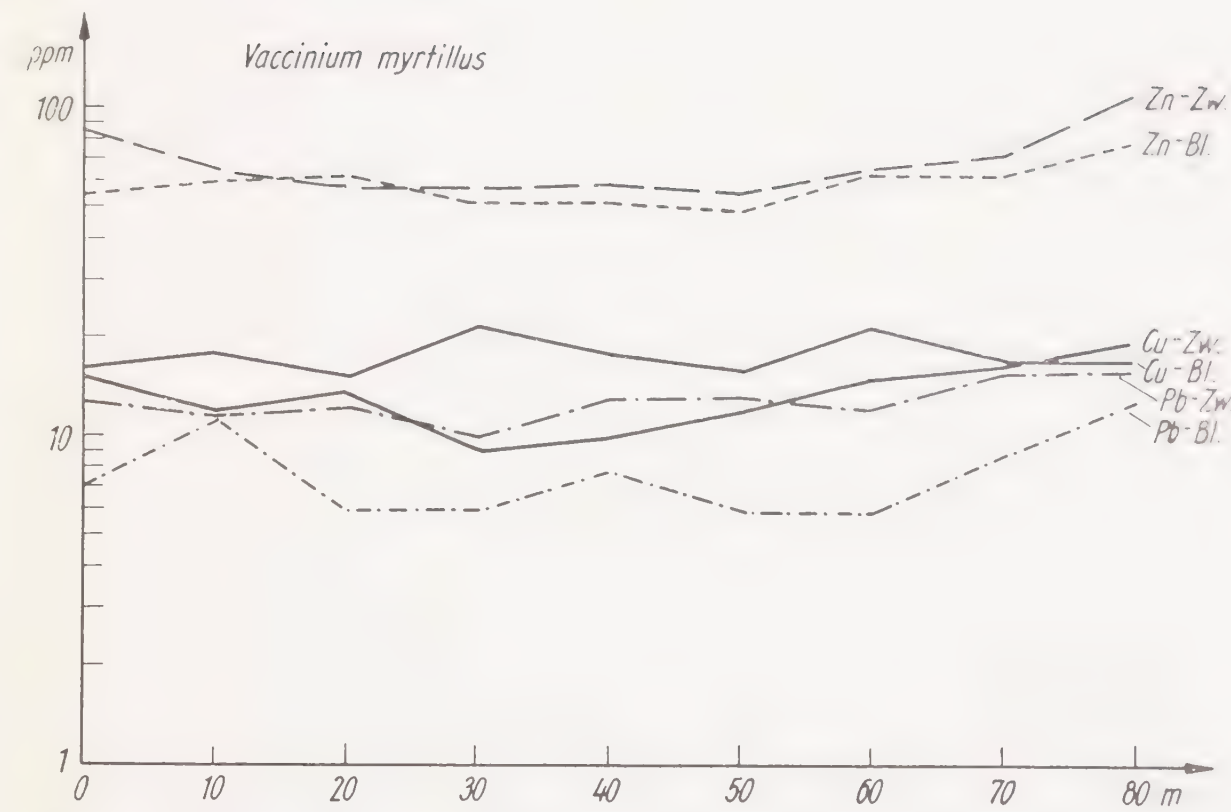


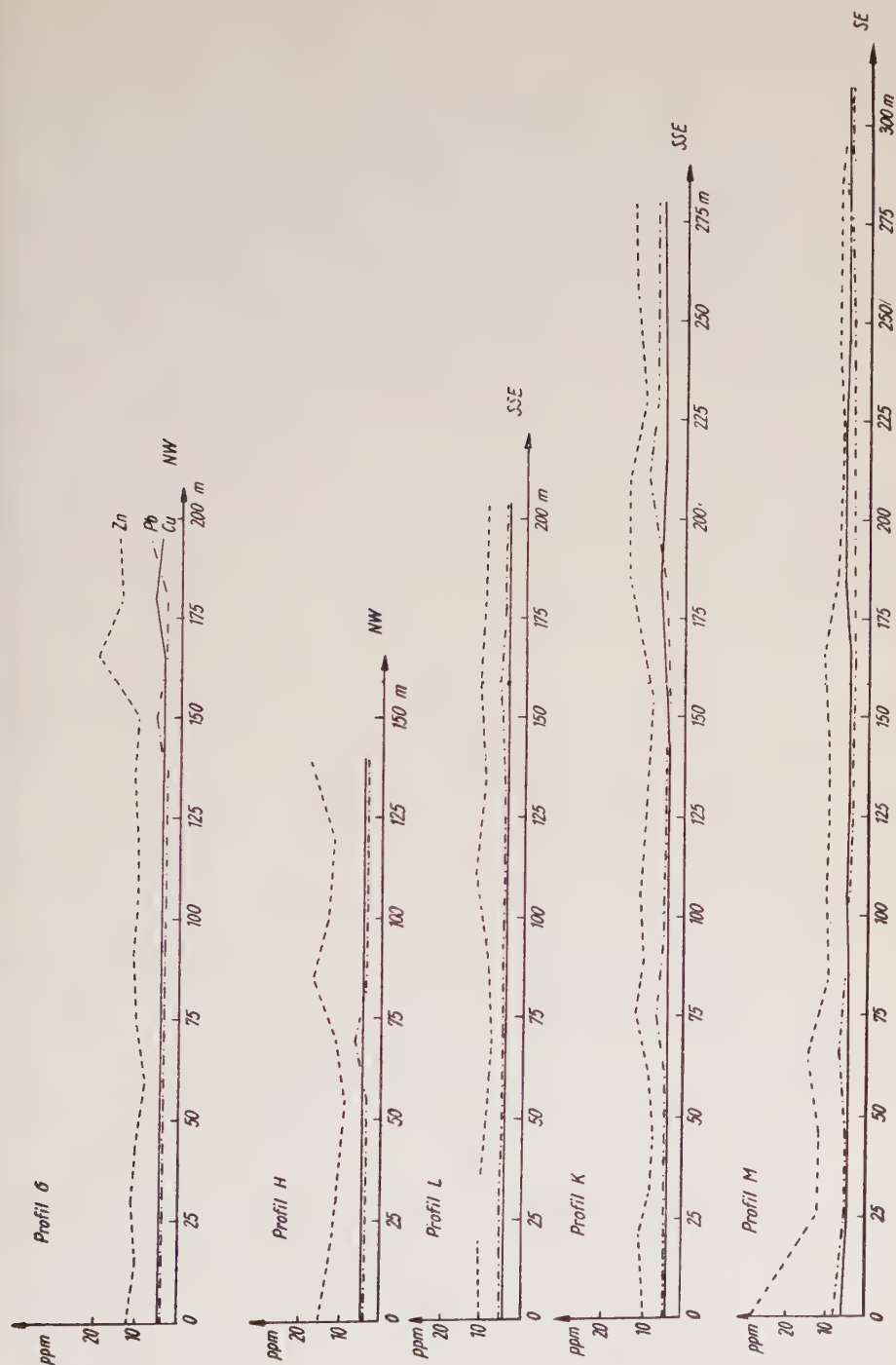


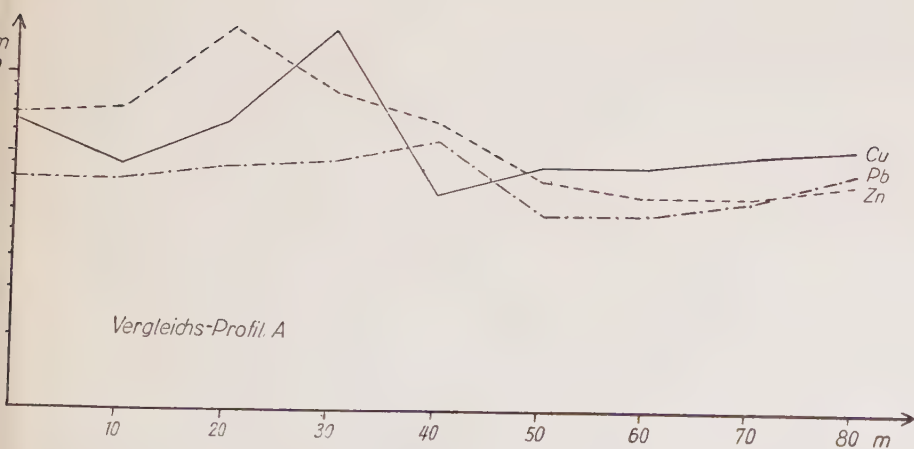
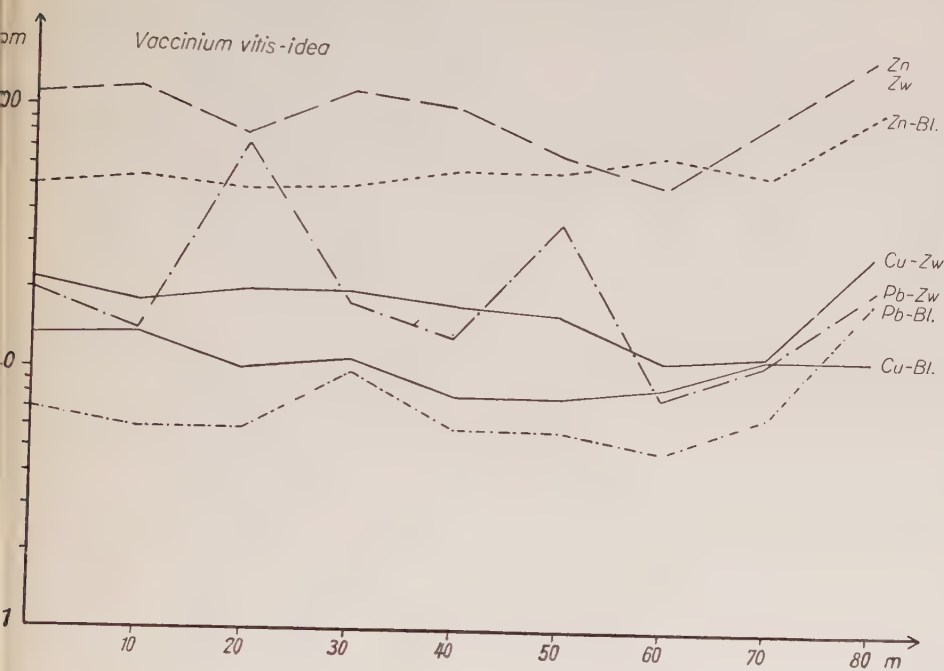


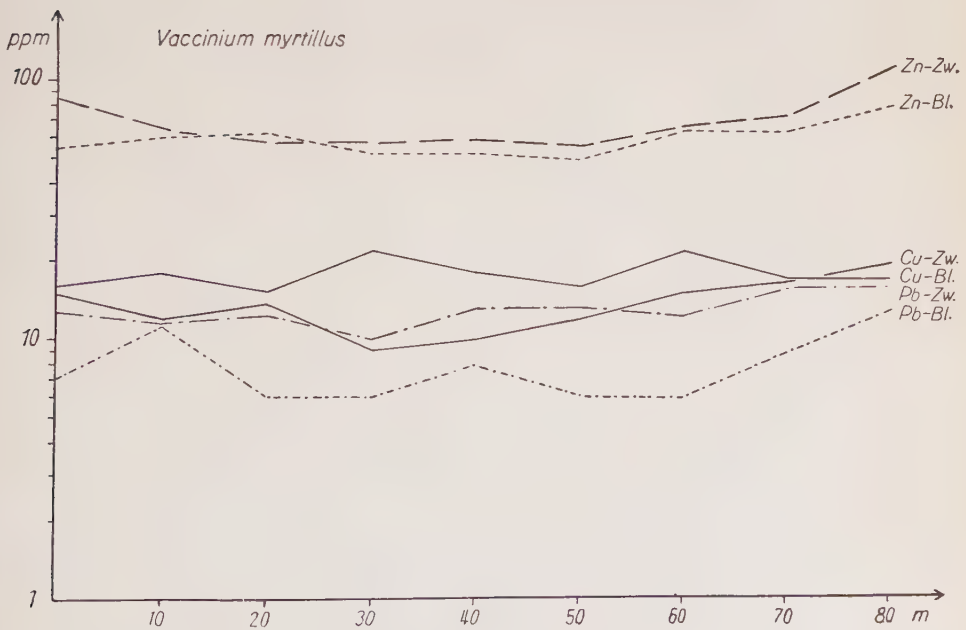
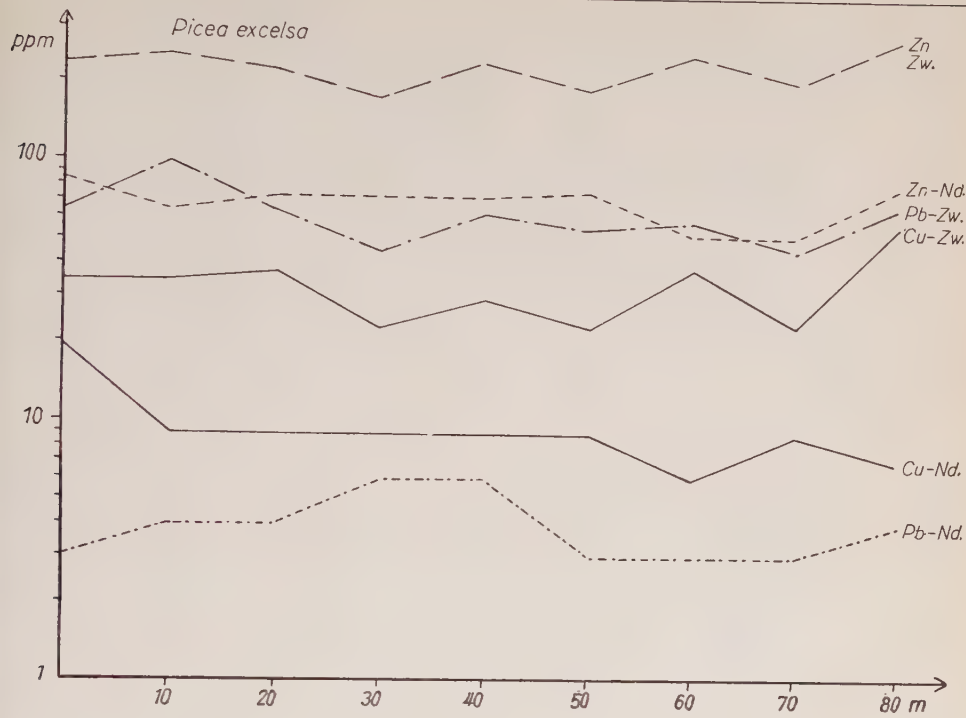


Biogeochemische Profile

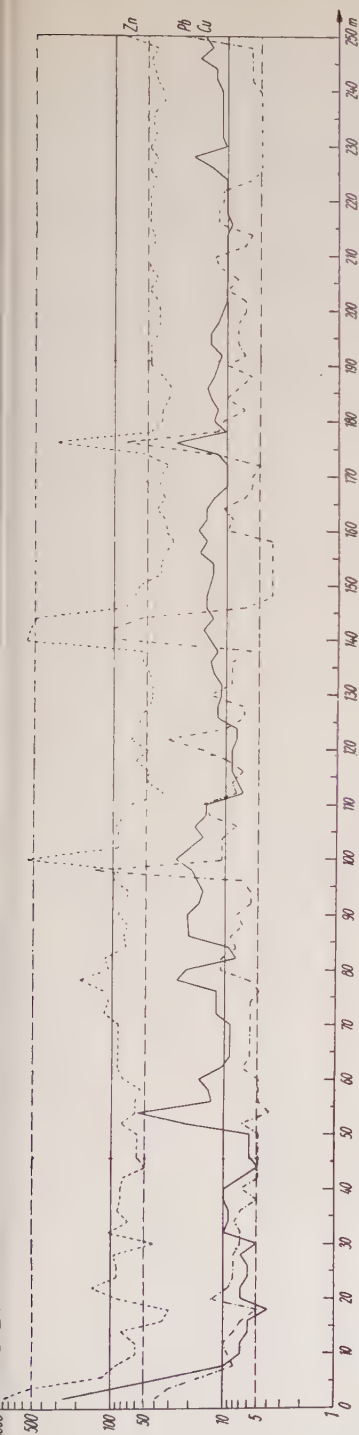






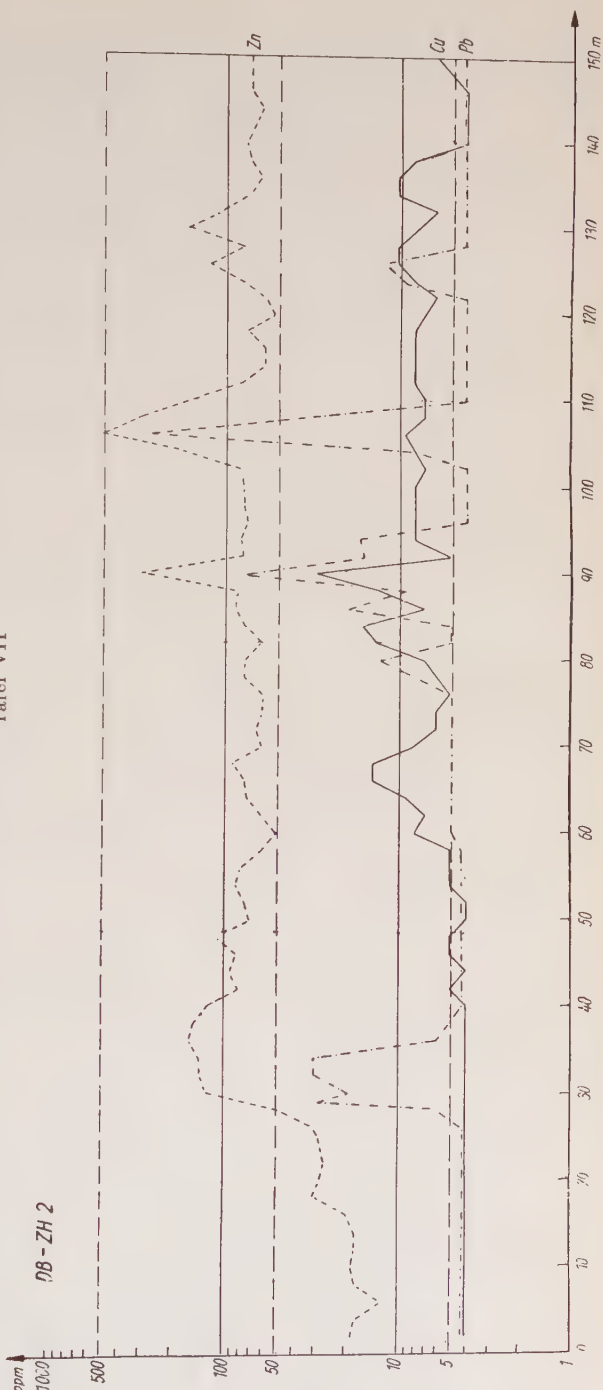


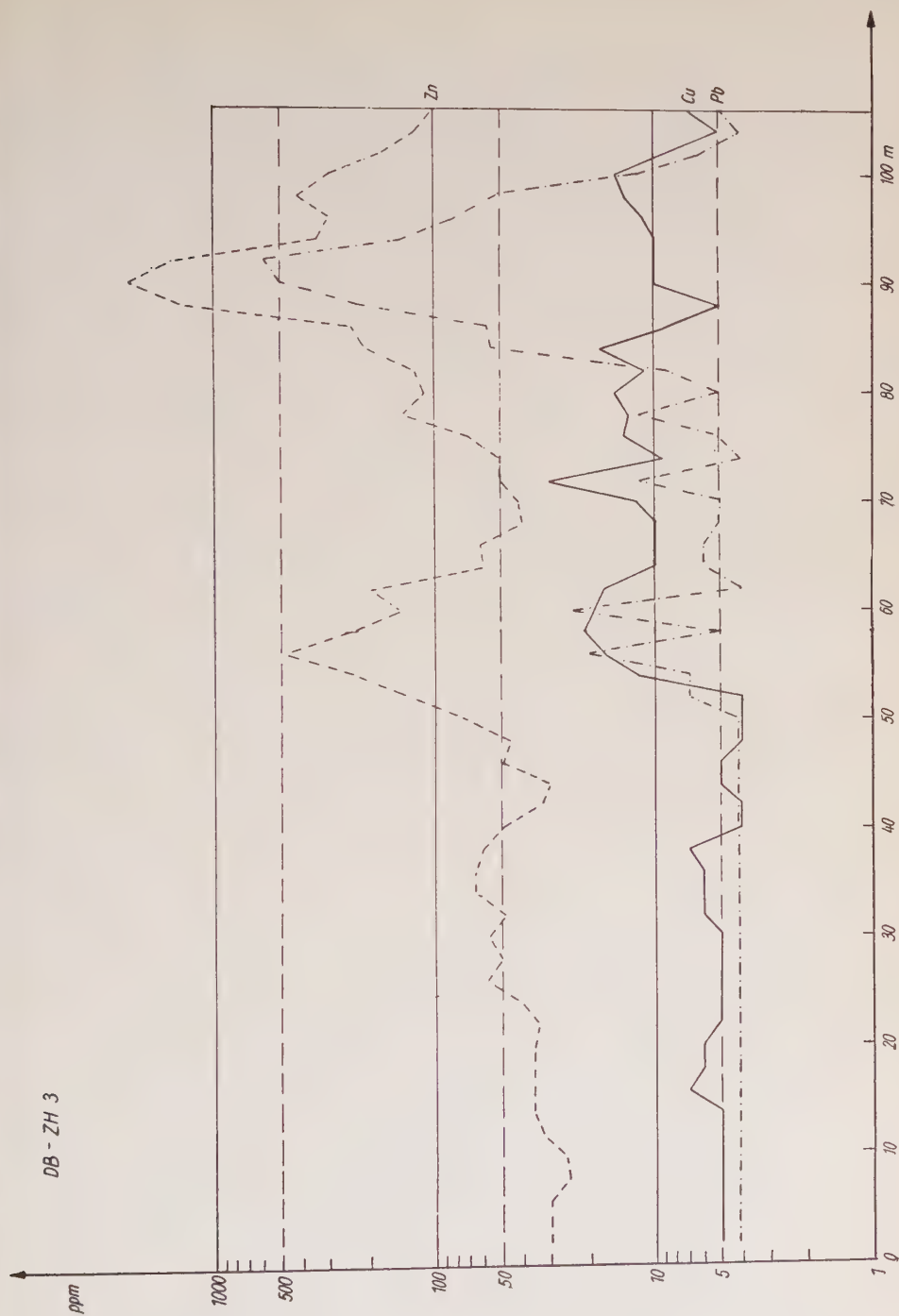


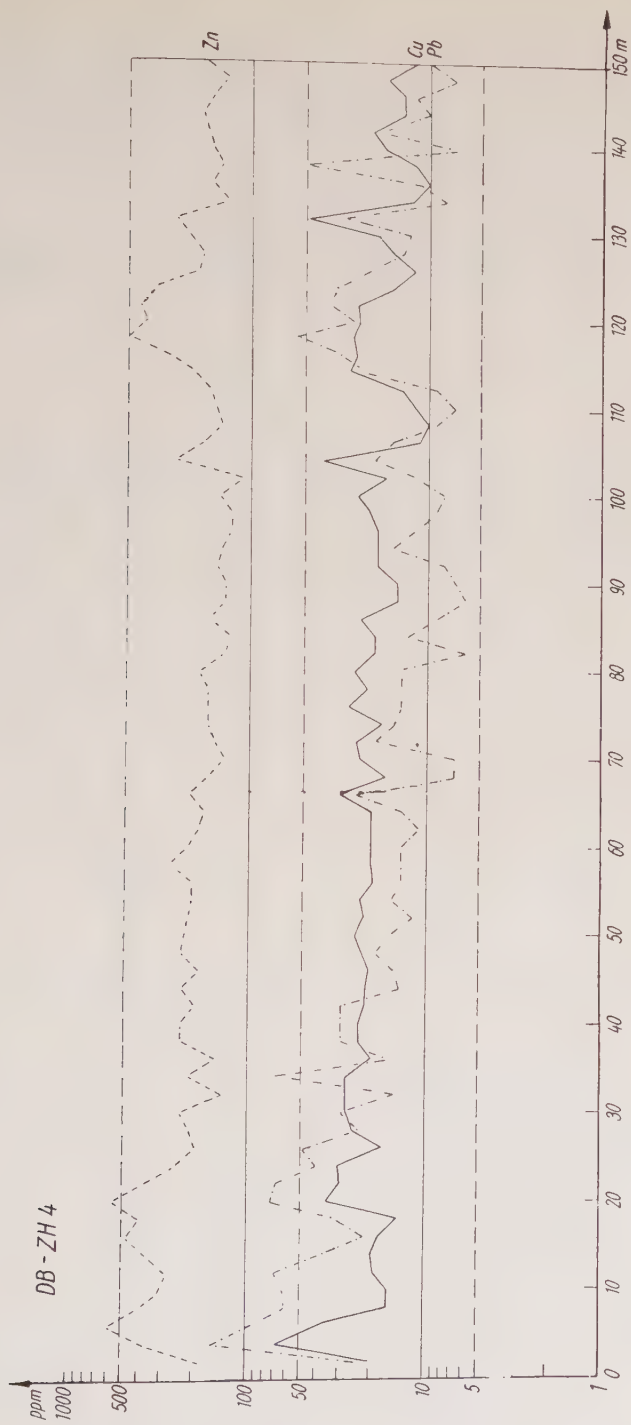


Tafel VII

DB-ZH 2







Henwoodit, ein Glied der Türkis-Chalkosiderit-Reihe

Von E. Fischer, Berlin

Mit Tafel XI

Henwoodit wurde im vorigen Jahrhundert in Cornwall aufgefunden und kommt dort in Form türkisblauer Kügelchen vor, die zu traubigen Massen verwachsen sind, im Innern undeutlich radialfasrigen Bau zeigen und nach außen in winzigen Kristallen enden. Diese Aggregate sind aufgewachsen auf Brauneisenerz und vergesellschaftet mit Chalkosiderit. Die Härte wurde zu 4 bis $4\frac{1}{2}$ bestimmt, die Dichte zu 2,67. Die einzige bisher vorliegende Analyse, ausgeführt mit 0,3 g Material von der West-Phönix-Mine, ergab die in Tabelle 1 unter a aufgeführten Werte. Die englischen Autoren deuteten SiO_2 , Fe_2O_3 und CaO als Verunreinigungen und errechneten für die Hauptbestandteile das Molverhältnis $\text{CuO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 4 : 11$ (1), (2). Das entspricht der Formel $\text{CuAl}_4\text{H}_{10}(\text{PO}_4)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ein Mineral dieser Zusammensetzung fügt sich indes in keine der in der Natur vorkommenden Phosphatgruppen zwanglos ein; es ist auch wenig wahrscheinlich, daß eine so stark saure Substanz zusammen mit Brauneisen und Chalkosiderit vorkommt.

In der Sammlung des Mineralogisch-Petrographischen Instituts der Humboldt-Universität zu Berlin findet sich eine Stufe Henwoodit von Redruth, Cornwall (erworben bei Dr. Hintze, Straßburg, 1878), die das Mineral hinsichtlich seiner äußeren Kennzeichen in völliger Übereinstimmung mit den Angaben der englischen Arbeiten zeigt. Ergänzend ist lediglich zu bemerken, daß die 1 bis 2 mm großen Kügelchen undeutlich konzentrisch-schalig gebaut sind (schwacher Farbtonwechsel von innen nach außen, gelegentlich auch Wechsellagerung mit dünnen Schichten von Brauneisenerz) und daß die Kriställchen, in die sie nach außen übergehen, völlig denen von Chalkosiderit gleichen. Die Auswertung einer Pulveraufnahme ergab die in Tabelle 2 zusammengestellten d-Werte und Intensitäten. Danach gehört dieses Mineral in die Coeruleolactit-Türkis-Chalkosiderit-Reihe, und zwar ist es mit Rücksicht auf das Debye-Scherrer-Diagramm zwischen Türkis und Alumochalkosiderit (3) einzuordnen. Da diese beiden Mineralvarietäten (wie auch fast alle Unterarten dieser Reihe) neben CuO auch CaO enthalten

Tabelle I
Ergebnisse der chemischen Untersuchung von Henwoodit im Vergleich mit verwandten Mineralarten

	Türkis $\text{CuO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	a Henwoodit West-Phönix- Mine, Cornwall	b Henwoodit Redruth, Cornwall	Rashleighit Bunny-Mine, St. Austell, Cornwall	Al-chalkosiderit, Schneckenstein	Chalkosiderit $\text{CuO} \cdot 3 \text{FeO}_3 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
CaO	—	0,54	0,57	—	0,87	—
CuO	9,78	7,10	8,81	7,87	6,82	8,06
Al ₂ O ₃	37,60	18,24	28,01	20,84	10,45	—
Fe ₂ O ₃	—	2,74	9,58	21,29	34,26	48,56
P ₂ O ₅	34,90	48,94	34,90	28,60	33,82	28,77
H ₂ O	17,72	17,10	17,13	16,45	13,70	14,61
Summe:	100,00	94,66 (+ 1,37 SiO ₂)	99,00	95,05 (+ 2,11 As ₂ O ₃ + 2,25 SiO ₂)	99,92	100,00

Tabelle 2

d-Werte von Henwoodit (Cornwall) im Vergleich mit denen von Türkis (Mühlleithen) und Alumochalkosiderit (Schneckenstein).

(Ein d hinter der Intensitätsangabe bedeutet, daß die betr. Linie diffus ist)

Türkis Mühlleithen		Henwoodit Cornwall		Al-chalkosiderit Schneckenstein	
I	d	I	d	I	d
4 d	6,20	5	6,26	4	6,33
3	4,83	2	4,87	3	4,92
1 d	3,93	—	—	—	—
10	3,70	10	3,73	10	3,76
5	3,42	5	3,49	5	3,55
5	3,22	5	3,36	5	3,38
1	3,07	—	—	—	—
10	2,90	9	2,92	10	2,94
½	2,74	—	—	—	—
3	2,528	2	2,546	3	2,558
1	2,420	—	—	—	—
4	2,327	3	2,335	3	2,350
½	2,191	½	2,250	—	—
2	2,117	} 3 d	2,092 {	1	2,148
2½	2,071			3	2,070
3	2,027			—	—
1½	1,918	1	1,939	1½	1,932
—	—	—	—	2	1,876
3 d	1,848	3 d	1,845	3	1,846
1	1,791	½	1,801	—	—
2	1,737	—	—	—	—
		—	—	—	—
2 d	1,497	1	1,508	2 d	1,512
		—	—		
2	1,271	1	1,272	1½ d	1,281

und da zwischen Türkis und Chalkosiderit das Al_2O_3 schrittweise durch Fe_2O_3 ersetzt wird, dürften die von Collins und Foster gefundenen Gehalte an CaO und Fe_2O_3 nicht als Verunreinigungen zu deuten, sondern wesentliche Bestandteile des Minerals sein.

Um die genaue Stellung des Minerals innerhalb der Türkisgruppe zu ermitteln und insbesondere seine Selbständigkeit gegen Rashleighit (4) nachzuprüfen, wurde eine Halbmikroanalyse mit 12,19 mg Substanz ausgeführt. Das angewandte Verfahren war dasselbe wie bei früheren Untersuchungen verwandter Art (5). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 unter b angegeben. Der Analysenbefund bestätigte das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung hinsichtlich der Zugehörigkeit des Minerals zur Türkisgruppe und zeigt, daß Henwoodit zwischen Türkis und Rashleighit einzureihen ist. Er kann bezeichnet werden als ein Türkis, in dem etwa der sechste Teil des Al_2O_3 durch Fe_2O_3 ersetzt ist.

Bemerkenswert erscheint, daß damit eine weitere dem reinen Al-Türkis nahestehende Abart dieser Mineralgruppe aufgefunden ist, die in deutschen Kristallen vorkommt (6).

Literatur

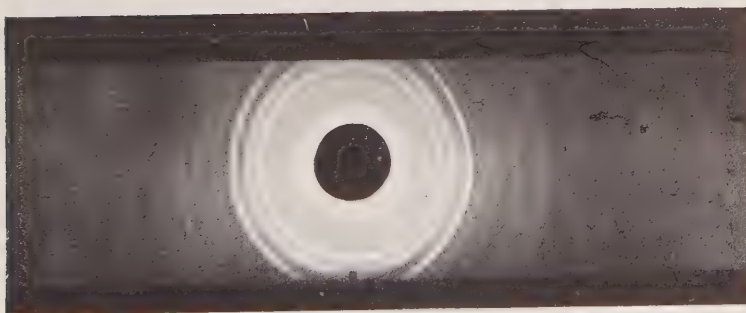
1. Foster, C. N., Min. Magaz. **1**, 8 (1876).
2. Collins, J. H., Min. Magaz. **1**, 13 (1876).
3. Jahn, A., und Gruner, E., Mitt. Vogtld. Ges. Naturf., Nr. 8 (1933).
4. Russel, A., Min. Magaz. **28**, 353 (1948).
5. Fischer, E., Beitr. Min. u. Petrogr. **6**, 182 (1958).
6. Schaller, W. T., Ztschr. f. Krist. **56**, 120 (1912).

Anschrift des Verfassers: Dr. E. Fischer, Berlin N 4, Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum der Humboldt-Universität zu Berlin, Invalidenstr. 43

Pulverdiagramme von Henwoodit (Cornwall)
und verwandten Mineralarten



oben: Türkis (Mühleithen)
unten: Henwoodit (Cornwall)



oben: Alumochalkosiderit (Schneckenst.)
unten: Henwoodit (Cornwall)

Einige Erscheinungen des Ätzverhaltens der Australite

Von **George Baker**, Melbourne, Australien

Mit 5 Abbildungen im Text

Abstract

Three weathered australites of different size, shape, specific gravity and natural sculpture pattern from Wingellina, Central Australia, were etched in thirteen stages with dilute hydrofluoric acid until the smallest specimen was reduced to a microscopic speck, a process that lasted $1180\frac{3}{4}$ hours. Each specimen maintained its own individual sculpture pattern for the duration of the etching tests, without varying significantly from the initial sculpture pattern possessed by the weathered specimen at the time of discovery. The largest specimen dissolved nearly six times as fast as the smallest and twice as fast as the specimen of intermediate size, which in turn dissolved three times as fast as the smallest specimen. The sculpture patterns studied at various stages of solution etching add confirmation to the contention that sculpture patterns of many australites etched by natural processes are reflections of their complex internal flow line structures. The etching out of australite glass is largely directionalised along the trends of the internal schlieren as they become progressively exposed at various solution levels on the specimens, while many circular and elongated pits containing smaller pits on their walls, are fundamentally etch pits developed where bundles of flow lines emerge normal or obliquely to the surface undergoing etching. Variations in specific gravity determinations made when solution levels had reached advanced stages, are manifestations of changes in chemical composition from the outer zones to the inner regions of the australites.

Auszug

Drei verwitterte Australite verschiedener Größe, Form, Dichte und natürlicher Skulptur von Wingellina, Central-Australien, wurden in dreizehn Etappen mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure geätzt, bis das kleinste Stück bis zu einem mikroskopischen Gebilde reduziert worden war, ein Prozeß, der $1180\frac{3}{4}$ Stunden dauerte. Jedes Stück behielt seine individuelle Skulpturform während der Dauer der Ätzung,

ohne charakteristisch von der ursprünglichen Skulpturform, die das verwitterte Stück bei seiner Auffindung gezeigt hatte, abzuweichen. Das größte Probestück löste sich annähernd sechsmal so schnell wie das kleinste und zweimal so schnell wie das von mittlerer Größe, das sich seinerseits dreimal so schnell wie das kleinste löste. Die Skulpturformen, die während der verschiedenen Etappen der Ätzung untersucht wurden, erbrachten eine weitere Bestätigung für die Behauptung, daß die Skulpturformen von vielen durch natürliche Prozesse geätzten Australiten ein Abbild ihrer komplexen inneren Fließtextur sind. Das Abätzen von Australitglas wird im großen geleitet längs den Bahnen innerer Schlieren, wie sie fortschreitend mit den verschiedenen Lösungsstadien auf den Probestücken dem Lösungsmittel ausgesetzt werden, während viele kreisförmige oder längliche Ätzgruben mit kleineren Gruben auf ihren Wänden entwickelt werden, wo Bündel von Fließlinien senkrecht oder schief auf die jeweilige Ätzfläche austreten. Abweichungen bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts, sobald die Lösungsflächen fortgeschrittene Stadien erreicht hatten, sind ein Ausdruck des Wechsels der chemischen Zusammensetzung von den äußeren nach den inneren Zonen der Australite.

Einleitung

Drei Australite von Wingellina, 91½ km südwestlich vom Schnittpunkt der Grenze von Westaustralien und der zwischen Südastralien und dem Nordterritorium wurden in verdünnte Fluorwasserstoffsäure eingetaucht, um die Natur und die Wirkung einer Ätzung unter gleichen Bedingungen festzustellen. Sie wurden aus einer Sammlung von 135 Australiten ausgewählt, die J. E. Johnson aus Adelaide zusammengebracht hatte und der sie für diese Untersuchung im Januar 1959 zur Verfügung stellte.

Alle drei untersuchten Australite von Wingellina waren durch natürliche Agentien ziemlich stark verwittert, was sich in Abrasions-, Aufschlags- und Ätzwirkungen äußerte. Die drei für die Ätzversuche benutzten Stücke wurden so gewählt, daß sie eine Reihe dem Gewicht, der Dichte, Form und der natürlichen Oberfläche nach darstellten. Sie wurden in ein und denselben Plastikbecher gelegt, der mit einem Celluloiddeckel bedeckt war und 55 cm³ 4-prozentige HF enthielt. Die Experimente wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt, die von 15 bis 21° C während der Versuche schwankte. Die Stücke wurden periodisch aus der Säure genommen, in destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet, gewogen und mit Lupe und Binokularmikroskop auf die Wirkungen der Ätzung geprüft. Die Beziehungen zwischen Dichte und Durchmesser jeder Form wurden nach einer Anzahl von Eintauchperioden bestimmt. Das Wiedereintauchen in eine neue Menge von 55 cm³ HF derselben Stärke wurde in Abschnitten so lange fortgesetzt, bis das kleinste der

drei Probestücke nur noch ein mikroskopisches Gebilde war. Die Säure wurde alle zwei bis drei Stunden am Tage leicht gerührt. Sie blieb meist klar, und kein Rückstand trat in irgendeinem Stadium auf, mit Ausnahme dann, wenn sie nach dem Stehen über Nacht (ungefähr 15 Stunden) gerührt wurde. Flocken von gelatinöser Kieselsäure lösten sich von der Oberfläche der Australite und verteilten sich schnell in der Säure. Die meisten dieser Flocken wurden bei dem größten Stück (Nr. 1) beobachtet, das die größte Lösungsgeschwindigkeit zeigte.

Die Prüfungen umfaßten 13 Ätzperioden von 72 bis 104 Stunden Dauer. Sie erstreckten sich über 50 Tage. Die Gesamteinwirkung der Säure betrug $1180 \frac{3}{4}$ Stunden. Mit Ausnahme an den kleinen Berührungsstellen mit dem Boden des Bechers waren die Australite immer von HF derselben Konzentration umgeben, so daß jedes Stück dem mehr oder weniger gleichstarken Säureangriff an allen Seiten ausgesetzt war. Das steht nicht im Einklang mit den natürlichen Ätzbedingungen, denn sobald die Australite in Böden, sandigen Tonen und losem Sand eingebettet sind oder teilweise unbedeckt an der Oberfläche liegen, ist der Angriff der Bodenlösungen gerichtet und von Zeit zu Zeit verschieden. Weiterhin konnten kleine Mengen von Bodenlösungen in Hohlräumen und in Schlierenkanälen in Teilen der Australite festgehalten werden, so daß nicht alle Oberflächenteile notwendigerweise in demselben Maße oder die ganze Zeitlang angegriffen wurden. Das ergab tiefere Ätzzinnen und -gruben, die sich in Teilen einiger natürlich verwitterter Stücke entwickelten, während andere ihre Formsymmetrie durch Differentialangriff der Ätzungen veränderten. Derartige Effekte sind von Streufeld zu Streufeld in den verschiedenen Teilen der Erdoberfläche verschieden, und die Ätzintensität variiert auch beträchtlich gemäß den geographischen und klimatologischen Einflüssen in einem so großen Streufeld wie das in Australien.

Typen der untersuchten Australite

Die für die Ätzprüfung herausgesuchten Australite entstammten einer Sammlung, die in einem ariden oder subariden Gebiet zusammengebracht worden war. Die Verwitterung hatte sie so verändert, daß sie keine primäre extraterrestrische Skulpturmerkmale und keine Reste der bedeutenden sekundären Merkmale mehr zeigten, die während des orientierten Fluges mit großer Geschwindigkeit durch die Erdatmosphäre entstanden waren (cf. Baker 1944, 1956, 1958, 1959 a). Die Oberflächen zeigten daher nur tertiäre Abänderungen, die als Folge der subaerialen Erosion nach der Landung auf der Erde resultierten. Sie standen so in starkem Gegensatz zu den ausgezeichnet erhaltenen, mit einem Schmelzwulst versehenen Stücken aus den mehr gemäßigten Regionen Australiens. Die genaue Natur der ursprünglichen Formen konnte der weitgehenden Verwitterung wegen nicht zufriedenstellend

bestimmt werden, obgleich Namen von Formen, die auf ihre Beschaffenheit zur Zeit, da sie gesammelt wurden, Bezug nehmen, in der kurzen Beschreibung der drei für die Ätzung benutzten Stücke angeführt sind. Die drei Probestücke waren:

1. ein natürlich skulpturierter Kern, fast rund im Grundriß, mit einer Anzahl von auffallenden kreisförmigen Ätzgruben bis zu 2 mm Durchmesser auf allen Flächen und einigen Fließlinien auf dazwischenliegenden Gebieten. Gewicht = 11,8952 g, spec. Gew. = 2,455.

2. ein natürlich geätzter Kern, angenähert kreisförmig im Grundriß, aber mit einem ziemlich zerfetzten Aussehen; sehr viele wohl entwickelte Fließlinien und wenige kreisförmige Ätzgruben treten auf der ganzen Oberfläche auf. Gewicht = 6,9702 g, spec. Gew. = 2,400.

3. ein natürlich abgeriebener Kern mit relativ glatter Oberfläche, rundem Grundriß und mit wenigen kreisförmigen und länglichen Ätzgruben von 1 mm Durchmesser, die teils einzeln, teils in Reihen angeordnet auftreten; auch mehrere halbmondförmige Aufschlag-, Rattermarken“ auf Teilen der Oberfläche und sehr wenig Fließlinien in den dazwischenliegenden Gebieten, Gewicht = 1,9437 g, spec. Gew. = 2,481.

Das spezifische Gewicht wurde in destilliertem Wasser ($t = 15^{\circ} \text{C}$) bestimmt, nachdem die Stücke von allen zufälligen Bodenteilchen und Sandkörnern befreit waren.

Ergebnisse der Ätzversuche

Kurz nach dem Eintauchen in die Ätzflüssigkeit verschwand der ziemlich matte oder halbglasige Glanz der angewitterten Oberfläche von jedem Stück. Frisches Glas mit starkem Glasglanz kam zum Vorschein, das während der Versuchsdauer erhalten blieb. Die Ätzerscheinungen wurden ausgesprochene Gruben und Fließlinien und traten mehr hervor als vor dem Eintauchen in die Säure.

In der Zeit, in der das kleinste Stück aufgelöst worden war, hatte das zweitgrößte (Nr. 2) 5,5582 g $\sim 80\%$ an Gewicht verloren. Das größte Stück (Nr. 1) hatte viel mehr, nämlich 11,0642 g $\sim 93\%$ des Originalgewichtes verloren.

Skulpturformen, die durch Lösungsätzung entstanden

Der Typus der natürlich geätzten Oberfläche, den die Außenseite jedes Probestückes zeigt, wurde mehr oder weniger in jeder späteren Oberfläche bei der fortschreitenden Auflösung im Laboratorium wiederholt. Betrachtet man die Bezeichnungsweise der drei verschiedenen Typen der originalen Oberflächenskulptur, so waren wohl Unterschiede in einigen Einzelheiten und Verschiebungen von einigen Kennzeichen festzustellen, aber keine wirklich charakteristischen Abweichungen bei den allseitigen Ätzerscheinungen von Stadium zu Stadium ein und

desselben Stückes beim Lösen der äußeren und inneren Lagen des Tektitglases. Die anfänglichen, für einen Australit kennzeichnenden Gesamtoberflächenerscheinungen wurden so in den anderen Stadien nicht künstlich wiedererzeugt. Das betont die Tatsache, daß die Oberflächenerscheinung eines schon durch die Prozesse der irdischen Erosion beträchtlich veränderten Australits wesentlich ein Ausdruck seiner inneren Struktur ist. Es sind keinerlei kristalline Bestandteile in dem natürlichen Glas der anerkannten Typen der wahren Tektite bekannt, aber geringe chemische und physikalische Inhomogenitäten werden durch das Vorhandensein von oberflächlichen und inneren Schlieren mit leicht verschiedenen Brechungsindizes und manchmal durch sehr komplizierte Kennzeichen enthüllt. Es sind dies Strukturen, die die Richtung und das Maß der Lösung bestimmen, wenn die Bedingungen für das Fortschreiten der Ätzung gegeben sind.

Im anfänglichen Stadium bewirkt die Ätzung eine Vertiefung längs Bündeln von Fließlinien und größeren Gruben und eine viel geringere Vertiefung längs isolierter gelegenen Fließlinien und von kleineren Gruben. Danach, da die Bedingungen für den Angriff der Säure unter Laboratoriumsbedingungen relativ gleichartig für alle Oberflächenteile des Stückes werden, schreitet die Auflösung entlang den Fließlinien und in den Ätzgruben sowohl wie in den Oberflächenteilen zwischen diesen Merkmalen angenähert in demselben Ausmaße voran. Es ergibt sich so eine allmähliche Reduktion der verschiedenen Oberflächengebiete. Dadurch herrschen vergleichbare Ätzerscheinungen mit denen bei Beginn des Angriffs des Ätzmittels während der ganzen Periode des Eintauchens in die HF vor. Die Maximalgröße der Ätzgruben, die in allen Lösungsstadien angetroffen wurde, war 2 mm Durchmesser und 1 bis 1,5 mm Tiefe bei dem Probestück Nr. 1. Keine von diesen Gruben konnte genügend sicher als ein innerer Hohlraum festgestellt werden, der bei den verschieden untersuchten Lösungsstadien zum Vorschein gekommen wäre.

Ein besonderes Merkmal der feineren Erscheinungen bei manchen Lösungsstadien, hauptsächlich solcher nach der dritten oder späteren Lösungsperiode, waren die scharfen halbmondförmigen Kanten („arêtes“), die an der Berührungsstelle der Wände von dichtbenachbarten Ätzgruben erzeugt wurden, weiter das Auftreten von kleineren Ätzgruben auf dem Boden und an manchen Teilen der Wände von mehreren der Ätzgruben und die sehr feinen, kurzen Fließlinien, die an den Wänden der Ätzgruben sichtbar wurden. Andere Merkmale in den ausgesprochenen mit Fließlinien versehenen Teilen des Glases waren die sehr scharfen, langen Grate zwischen den Fließlinien, die manchmal relativ gradlinig, manchmal wellenförmig oder sehr gekrümmt waren, gelegentlich auch eine Antiklinalstruktur hatten. Solche scharf gekennzeichneten Merkmale werden selten an natürlich geätzten Stücken beobachtet, wo ihre Erhaltung im Detail kaum in Hinsicht auf ihre Zer-

brechlichkeit und dem Ausgesetztsein unter natürlichen Witterungsbedingungen von anderen, von Zeit zu Zeit wirksamen Oberflächenkräften erwartet werden kann. Der schon ursprünglich geätzte Kern (Nr. 2) wurde so scharfkantig und zackig nach den späteren Lösungsperioden, daß große Sorgfalt bei seiner Behandlung während der Bestimmung seines Gewichtes und seiner Dichte aufgewandt werden mußte, damit nicht kleine Stückchen Glas zufälligerweise verloren gingen. Dieses Probestück war gegen Berührung sehr empfindlich und zeigte komplexe Fließlinien. An manchen Stellen ähnelten manche Fließlinien durch ihre Krümmung und die Art ihrer Anordnung Fingerabdrücken. An anderen Stellen bildeten sich durch die Ätzung von Bündeln eng gepackter Fließlinien ausgesprochene Rinnen.

Im Gegensatz dazu blieb das Stück Nr. 3 im Vergleich zu den beiden anderen relativ glatt während der Ätzung. Die einzigen zur Entwicklung gekommenen Ätzmerkmale waren kleine, flache Gruben, wenige Fließlinien und gelegentlich kreisförmige Gruben von 0,02 bis 0,10 mm Querschnitt, die wahrscheinlich kleine Hohlräume im Innern des Glases gewesen waren. Einige Skulpturen, die unvollkommen entwickelten „Höfchen“ und „Tischchen“ (s. Baker, 1959 a, S. 38—40) ähnelten, erschienen in einigen Lösungsstadien, auf allen drei Stücken, aber besonders auf dem Stück Nr. 2.

Eine Reihe von Splintern, kantigen und tafelförmigen Gebilden eines fast farblosen Glases, als „residuals“ auf kleinen Sockeln von dunkler gefärbtem Glase sitzend, wurden beim Stück Nr. 2 nach der fünften und sechsten Ätzperiode sichtbar und verschwanden in den darauffolgenden Perioden wieder. Diese Erscheinung zeigte sich beim Stück Nr. 1 in keinem Stadium der dreizehn Ätzperioden. Wenige

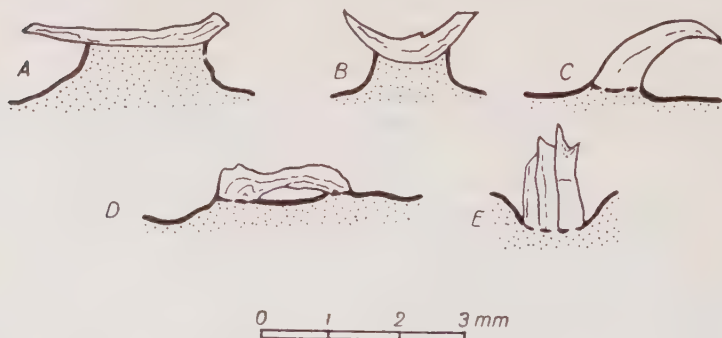


Abb. 1. Formen der farblosen Glasteilchen im dunkleren Glas (punktiert), die während der Ätzung des Wingellina-Australiten Nr. 2 zum Vorschein kamen; A, B und C nach der sechsten (480—552 Stunden), D und E nach der dreizehnten Ätzperiode (1077—1180 $\frac{3}{4}$ Stunden). A = dünne Scheibe; B = halbmondförmiger Körper; C = hakenförmig; D = brückenartig; E = Gruppe kleiner Türmchen.

kleinere Beispiele erschienen auf dem Stück Nr. 3 zuerst nach der sechsten Ätzperiode, aber nahmen nicht in den weiteren sieben Ätzperioden überhand. Zackige Reste des farblosen Glases sind in der Abb. 1. skizziert. Einige haben die Form von dünnen Scheiben oder Stengeln (Abb. 1, A), andere sind halbmondförmig im Querschnitt und napfförmig (Abb. 1, B) oder ähneln kleinen Türmchen (Abb. 1, E), Haken (Abb. 1, C) oder kleinen Brücken (Abb. 1, D). Sie zeigen einige Fließlinien, aber nicht so viel wie in Teilen des gefärbten Glases.

Da das farblose Glas aus dem dunkler gefärbten Glas herausragt oder leicht erhaben über der Ätzfläche liegt, wird geschlossen, daß dieses die gegen den Angriff der HF widerstandsfähigere der beiden Glasarten ist und daher merklich kieselsäurereicher ist.

Effekt auf die Abmessungen der Probestücke

Die Originalabmessungen der Probestücke vor dem Ätzen waren: Nr. 1 — Durchmesser = 22,5 mm, Dicke = 18 mm; Nr. 2 — Durchmesser = 20 mm, Dicke = 14 mm; Nr. 3 — Durchmesser = 15 mm, Dicke = 7 mm.

Mit fortschreitender Auflösung des Tektitglases erfolgte eine annähernd regelmäßige Verringerung sowohl des Durchmessers wie der Dicke bei jeder der drei Formen während der Ätzungen, obwohl die Geschwindigkeit, mit der dies geschah, von Stück zu Stück verschieden war; die größte Reduktion vollzog sich längs der Ebene, in der der Durchmesser lag. So war nach 910 stündigem Eintauchen in die Säure die Dicke des größten Stückes (Nr. 1) auf den gleichen Wert (11 mm) reduziert, wie sie das zweitgrößte Stück (Nr. 2) erreichte. Aber der Durchmesser von Nr. 1 war auf denselben (18 mm) verringert, wie der von Nr. 2 nach nur 357 Stunden (s. Abb. 2).

Das bedeutet, daß die Lösungsgeschwindigkeit in der senkrechten Ebene für die Probe Nr. 1 größer war als für Nr. 2 und daß die Geschwindigkeit längs der Ebene, die den Durchmesser enthielt, größer war, da die beiden Durchmesser in einem Drittel der Zeit gleich wurden, um die Dicken auf gleichen Wert zu bringen, obwohl dies offensichtlich zum Teil eine Funktion der größeren Fläche vom Probestück Nr. 1 ist, die dem Angriff der Säure ausgesetzt ist. So muß die Tatsache, daß die größere Lösungsgeschwindigkeit des Stückes Nr. 1 durch die Ätzperiode (s. Abb. 2) fort dauerte, Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung widerspiegeln. Dies wird durch die weitere Tatsache augenscheinlich gemacht, daß am Ende der Ätzperiode von 1180 $\frac{3}{4}$ Std. der Wert für das spezifische Gewicht vom Stück Nr. 1 noch fallend war, während der von Nr. 2 weiterhin anstieg, nachdem die Dicken der beiden gleich geworden waren (s. Abb. 2). Derartige Verschiedenheiten bezeugen ein Anwachsen des SiO₂-Gehaltes für die Probe Nr. 1 und im Vergleich dazu eine Abnahme für Nr. 2, als das Ergebnis einer ver-

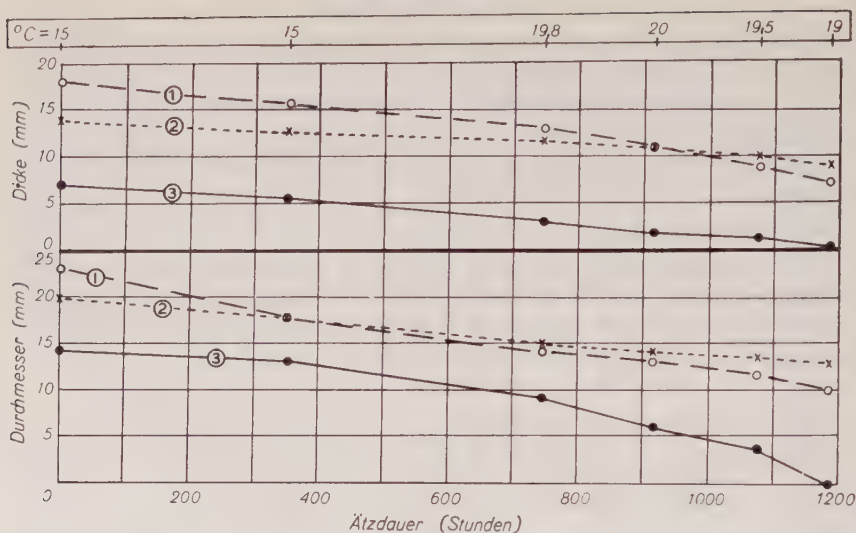


Abb. 2. Abnahme der Dicke und des Durchmessers von drei Australiten von Wingellina bei fünf aufeinanderfolgenden Lösungszuständen (Temperaturänderung ist an der Kopfleiste der Abbildung angegeben).

schieden starken Lösung während der letzten 350 Stunden des Eintauchens in HF.

Wechsel der Dicke-Durchmesser-Beziehungen mit fortschreitender Lösung brachten Wechsel in der Form der Probestücke zustande. Nr. 1 veränderte sich von einem mit Grübchen versehenen Kern mit undeutlich schuppiger Äquatorialzone (s. Baker 1959 a) und nur schwach markiertem Rand nach der vierten Ätzperiode (357 Stunden) zu einem Sphäroid mit einem Durchmesser von 18,5 mm und einer Dicke von 15,5 mm. Während dieser Zeit hatte sich angenähert 35% des ursprünglichen Gewichtes der Probe gelöst, und die schuppige Äquatorialzone war nicht mehr festzustellen und die Randkante gerade noch erkennbar. Obwohl 20% des Durchmessers und nahezu 14% der Dicke verlorengegangen waren, war die Form angenähert die eines abgeplatteten Sphäroids. Bei weiterer Abätzung wurde die Form nach der fünften Ätzperiode (480 Stunden) unregelmäßig rundlich und nach der zwölften Ätzperiode (1077 Stunden) war das Probestück von nicht beschreibbarer Form wegen der unregelmäßigen Begrenzung, obwohl die größten und kleinsten Durchmesser nur um 2 mm verschieden waren.

Probestück Nr. 2 war zu Beginn ein geätzter Kern mit einer gerade noch erkennbaren schuppigen Äquatorialzone und einer feststellbaren Randkante. Diese kennzeichnete unvollkommen die Berührungsebene zwischen der Hinterfläche des Stückes und der schuppigen Äquatorialzone, aber es gab keine bemerkbare Kante zwischen der Äquatorialzone und der Vorderfläche, die ineinander ohne kennzeichnende Wechsel im

Krümmungsradius übergangen. Nach der vierten Ätzperiode bestand die Äquatorialzone nicht mehr als solche, und die Randkante konnte kaum von Stelle zu Stelle um die Peripherie des Probestückes nachgezogen werden. Obgleich die Abnahmen von Dicke und Durchmesser nur 7 resp. 9% waren, war die Tendenz auf die Entwicklung einer sphäroidalen Form hin nicht so ausgesprochen wie im Probestück Nr. 1. Nach weiteren Ätzperioden wurde diese Form mehr und mehr zackig, seine Umgrenzung unregelmäßiger und die Form nicht beschreibbar, mit einer gleichmäßigen Abnahme sowohl der Dicke wie des Durchmessers (s. Abb. 2). Der Durchmesser ging von seinem ursprünglichen Betrag von 20 mm auf 14×12 mm nach $1180 \frac{3}{4}$ Stunden Ätzung zurück und die Dicke von 14 mm auf 9 mm.

Das kleinste Probestück (Nr. 3) war ursprünglich ein glatter Kern vor dem Eintauchen in die Säure. Sein Durchmesser war 15 mm und seine Dicke 7 mm, während eine ziemlich stark ausgeprägte Randkante sich um den größeren Teil seiner Peripherie herumzog. Die Randkante trennte die nur vage erkennbare Hinterfläche von einer schlecht gekennzeichneten Äquatorialzone, die unmerklich in die Vorderfläche überging. Beim fortschreitenden Ätzen wurden die Krümmungsbögen der beiden Flächen im allgemeinen für die folgenden sieben oder acht Ätzperioden erhalten, aber die Krümmungsradien nahmen allmählich zu, sobald die Form leicht flacher wurde als eine Folge der schnellen Lösung in der Richtung der senkrechten Achse relativ zu der Lösung in der Ebene des Durchmessers. Nach der vierten Ätzperiode war die Form noch mehr oder weniger radialsymmetrisch, obwohl sie keine Bilateralsymmetrie zur Äquatorialebene zeigte. In diesem Stadium hatte der Durchmesser beinahe um 12% vom ursprünglichen abgenommen, und die Dicke verminderte sich um $21 \frac{1}{2}\%$. Die Form zeigte so das Bestreben, mehr und mehr linienförmig in der Seitenansicht zu werden, und die Randkante wurde immer schärfer ausgebildet als beim Angriff des Ätzmittels. Nach der siebenten Ätzperiode (648 Stunden) wurde die jetzt linsenartige Form zu einem solchen Stadium reduziert, daß sie kantendurchscheinend wurde, und nach der neunten Ätzperiode (839 Stunden) war das ganze Stück durchscheinend. Danach nahm seine Größe schnell ab, und am Schluß der zwölften Ätzperiode (1077 Stunden) war es nur noch ein dünnes, kleines, unregelmäßiges Schüppchen. Am zweiten Tag der abschließenden 13. Ätzperiode wurde das Probestück Nr. 3 in seiner Größe auf gerade unter 1 mm im Querschnitt reduziert. Am dritten Tage war es nur noch eine Nadelspitze von durchsichtigem Tektitglas, und am vierten Tag blieb nur noch ein mikroskopisches Fünkchen übrig und keinerlei anderer Rückstand. Dies wurde aus der Säure gewonnen und in Kanadabalsam für die Prüfung mit dem petrographischen Mikroskop gebracht. Messungen mit dem Mikrometerokular ergaben eine Länge von 0,450 mm und eine Breite von 0,380 mm und Messungen mit Hilfe der graduerten Trommel der Feintrieb-

schraube eine Dicke von 0,002 mm. Die äußere Form dieses mikroskopischen Rückstandes des Australitglases war fünfeckig und bestimmt durch das Zusammenstoßen der Kanten von mehreren Facetten, die das Ergebnis der letzten Ätzphasen waren. Jede Facette zeigte eine leicht konkave Oberfläche. Das Glas war völlig isotrop, frei von Bläschen im Innern und wies zwei kleine, unregelmäßig geformte Partikel von Lechatelierit auf. Von den Größe-Messungen wurde das Volumen des Glaspartikels zu $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ bestimmt. Sein Gewicht wäre $9 \cdot 10^{-6} \text{ g}$, wenn seine Dichte dieselbe (2,481) als die des ursprünglichen Gebildes vor der Ätzbehandlung war.

Wechsel des spezifischen Gewichtes und des Brechungsindices mit dem Voranschreiten der Lösung

Ein Wechsel des spezifischen Gewichtes wurde bemerkt, als sich jedes Probestück auflöste. Dadurch wurde die chemische Inhomogenität eines jeden Australits angezeigt. Da das spezifische Gewicht von natürlichen Gläsern mit zunehmendem Gehalt an SiO_2 abnimmt, wird es aus Abb. 3 augenscheinlich, daß die inneren Partien jedes der Australite, die die Lösung zwischen den 357 und 839 Stunden Ätzperioden durchgemacht hatten, während der vorhergehenden Phasen (die ersten 120 bis 195 Stunden) saurer und für die späteren Phasen (290 bis 360 Stunden) dieser Ätzperiode weniger sauer waren.

Dieser Effekt zeigte sich am deutlichsten bei dem kleinsten Probestück (Nr. 3). Während dieser Ätzperiode (357 bis 839 Stunden) erfolgte eine Zunahme der Raumtemperatur um 6°C .

In den ersten Ätzperioden (die ersten 357 Stunden) spiegeln die leichten Zunahmen der spezifischen Gewichte der Probestücke Nr. 1

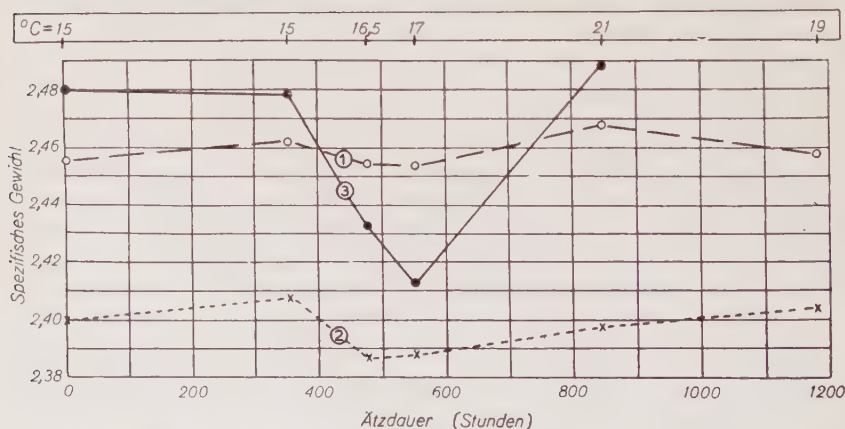


Abb. 3. Wechsel des spezifischen Gewichtes von drei Wingellina-Australiten bei fünf aufeinanderfolgenden Lösungszuständen (Temperaturänderung ist an der Kopfleiste der Abbildung angegeben).

und 2 einen abnehmenden Kieselsäuregehalt wider, Nr. 3 dagegen zeigte ein leichtes Ansteigen des Kieselsäuregehaltes. Es ist bemerkenswert, daß Probestück Nr. 3, das das dichteste zum Beginn des Experiments war, weniger dicht als Nr. 1 nach der fünften und sechsten Ätzperiode (s. Abb. 3 und Tabelle 1) wurde und wiederum dichter in der neunten Ätzperiode. Dies zeigt an, daß einige Vorsicht bei der Interpretation der Dichtewerte und ihrer Beziehungen bei den stark verwitterten Fundstücken angebracht ist. Probestück Nr. 2 hatte immer ein geringeres spezifisches Gewicht als Nr. 1 und 3.

Da die Werte für die Brechungsindizes der natürlichen Gläser auch vom Kieselsäuregehalt abhängig sind, wurden die Brechungsindizes der beiden verschieden gefärbten Glastypen (s. Abb. 1), die bei der Ätzung von Nr. 2 augenscheinlich geworden waren, nach Abschluß der Ätzversuche gemessen, um eine ungefähre Einschätzung des SiO_2 -Gehaltes von jedem Typus zu erhalten. Die Unterschiede in den Werten für den Brechungsindex ergeben Differenzen von 3 bis 5% SiO_2 . Wie mit der Einbettungsmethode bestimmt wurde, ist $n_{\text{Na}} = 1,495$ für den größeren Teil des blaß grünlichbraunen bis farblosen Glases, obwohl einige der Schlieren in ihm bis zu $n_{\text{Na}} = 1,492$ herabgingen. Die Hauptmenge des dunkler grünlichbraunen Glases ergab $n_{\text{Na}} = 1,500$ mit einigen Schlieren bis $n_{\text{Na}} = 1,504$. Davon ist abzuleiten, daß das lichter gefärbte Glas das kieselsäurereichere ist. Gemäß den Brechungsindex-Kieselsäurekurven für Tektite (s. Barnes, 1940) kann für das dunkler gefärbte Glas mit $n_{\text{Na}} = 1,500$ ein ungefährer Gehalt von 74% bis 73% SiO_2 erwartet werden, während das lichter gefärbte Glas mit $n_{\text{Na}} = 1,495$ etwa 77 bis 78% SiO_2 enthalten könnte.

Da das spezifische Gewicht des Stückes Nr. 2 2,400 vor der künstlichen Ätzung war, müßte sein mittlerer Brechungsindex nach der Brechungsindex-Spezifisches-Gewicht-Kurve für Tektite (s. Barnes, 1940) 1,504 sein, und die Brechungsindex-Kieselsäure-Kurve zeigt dann 73% SiO_2 für ein Glas von diesem Brechungsindex an. Die Spezifisches-Gewicht-Kieselsäure-Kurve für Tektite (s. Barnes, 1940; Baker und Forster, 1943. S. 395) gibt einen SiO_2 -Gehalt von 75 bis 76% für Tektitglas von 2,400 spezifischem Gewicht an. Die aus den beiden verschiedenen Kurven abgeleiteten SiO_2 -Gehalte liegen für die vorliegende Arbeit genügend nahe.

Die Dichtewechsel (Abb. 3) und die Variationen der Brechungsindizes sind derartig, daß sie zu dem Schluß führen, daß die verschiedenen Anteile des heller gefärbten, kieselsäurereicheren und des tiefer gefärbten, kieselsäureärmeren Glases, die von Zeit zu Zeit während der Löslichkeitsversuche zum Vorschein kamen, für die Dichtevariationen der Probestücke verantwortlich sind. Als kieselsäureärmeres Glas z. B. der Probe Nr. 3 (s. Abb. 3) gelöst und Stellen der Probe, wo mehr das lichter gefärbte Glas vorherrschte, verwendet wurde, nahm das spezifische Gewicht ab und der Kieselsäuregehalt zu. Bei einem

späteren Lösungszustand nahm der Anteil der lichter gefärbten, kiesel-säurereicheren Teile ab, so daß der Dichtewert anstieg. Das bedeutet, daß je nach dem Niveau, bis zu dem die chemische Korrosion in einem verwitterten Australit vorgedrungen ist, das spezifische Gewicht und somit auch der Kieselsäuregehalt größer oder kleiner sein kann als das dem Stück vor dem Einsetzen der irdischen Verwitterung eigentümliche.

Das dunkler gefärbte Glas verdankt seine Farbe hauptsächlich der Anwesenheit von zweiwertigem Eisen. Es ist bemerkenswert, daß gewisse andere, an zweiwertigem Eisen verhältnismäßig reiche Glas-typen schneller als Tektitglas beim Eintauchen in HF entfärbt werden. So verlor z. B. ein smaragdgrüner Glasrückstand, der sich beim Schmelzen von Kiesel-Phytolithen aus Pflanzen (s. Baker 1959 b, 1959 c, 1960 b, 1960 c) bei der Veraschung von Sägespänen aus einer Schneidemühle in North Victoria bildete, seine grüne Farbe nach nur 10 Minuten langem Eintauchen in konzentrierte HF (40%, p. a.) bei Zimmertemperatur. Das Glas wurde milchig weiß, zerbröckelte in zahlreiche weiße, amorphe Flöckchen und Teilchen nach einhalbstündigem Eintauchen und war nach 90 Stunden fast ganz in Lösung gegangen, einen kleinen Betrag eines weißen Rückstandes hinterlassend.

Geschwindigkeitsverschiedenheiten beim Massenverlust

Jeder der drei Australite zeigte während des größeren Teils der gesamten Ätzperioden in HF eine verhältnismäßig stetige Abnahme der Gesamtlösungsgeschwindigkeit (s. Tab. 1). Gegen Ende der Ätzversuche nahm die Geschwindigkeit für die Probestücke Nr. 1 und 3 weiter ab, für die Probe Nr. 2 dagegen zeigte sie eine leichte Zunahme. Nur eine Ätzperiode, die neunte (744 bis 839 Stunden) zeigte denselben prozentualen Gewichtsverlust für alle drei Stücke (s. Tab. 2). Während zweier anderer Ätzperioden ergaben Nr. 1 und 2 vergleichbare Gewichtsverluste in der Ätzperiode 3 (165 bis 261 Stunden) und 10 (839 bis 910 Stunden), wie es die Tab. 2 wiedergibt. Der hohe anfängliche Gewichtsverlust während der ersten Ätzperiode (s. Tab. 2) rührt wahrscheinlich von der schnelleren Auflösung der äußersten Lagen des Glases her, die schon durch die natürlichen Verwitterungsagentien angegriffen worden waren.

Die Lösungsgeschwindigkeit pro Stunde (s. Tab. 1) war mit 10,3 mg/st im Mittel für das größte Stück (Nr. 1) nahezu sechsmal größer als für das kleinste (Nr. 3), das nur 1,83 mg/st Verlust im Mittel zeigte, während sie für Nr. 2 im Mittel 4,9 mg/st war. Die Lösungsgeschwindigkeit für die Probe Nr. 3 wurde auf 0,09 mg st herabgesetzt, sobald die Menge des Glases auf über 99,5% seines Anfangsgewichtes — in der letzten (13.) Ätzperiode — reduziert worden war.

Tabelle 1
Lösungsgeschwindigkeit in mg/st je Ätzperiode
und spezifisches Gewicht nach der Ätzung.

Ätz- periode	Dauer jeder Ätzperiode (st)	Lösungsgeschwindigkeit (mg/st)			Spezifisches Gewicht		
		1	2	3	1	2	3
0	—	—	—	—	2,455	2,400	2,481
1	93	16,6	6,0	3,6	—	—	—
2	72	14,3	5,3	3,2	—	—	—
3	96	12,4	4,8	2,8	—	—	—
4	96	11,5	4,6	2,6	2,462	2,408	2,478
5	123	10,6	4,3	2,4	2,457	2,386	2,433
6	72	10,9	4,5	2,4	2,457	2,387	2,413
7	96	9,6	4,6	1,6	—	—	—
8	96	9,4	4,9	1,5	—	—	—
9	95	8,6	4,7	1,3	2,469	2,398	2,489
10	71	10,1	5,9	1,2	—	—	—
11	72	8,3	5,7	0,77	—	—	—
12	95	5,7	4,1	0,32	—	—	—
13	103 ³ / ₄	5,5	4,8	0,09	2,458	2,405	—
Mittel	91	10,3	4,9	1,83	2,459	2,397	2,459

1 = natürlich geätzter Kern, Wingellina, Central-Australien
(ursprüngliches Gewicht = 11,8952 g).

2 = natürlich geätzter Kern, Wingellina, Central-Australien
(ursprüngliches Gewicht = 6,9702 g).

3 = natürlich abradierter glatter Kern, Wingellina, Central-Australien
(ursprüngliches Gewicht = 1,9437 g).

Zum Vergleich mit diesen Lösungsgeschwindigkeiten sei die eines ovalförmigen Australiten vom Nirranda-Streufeld bei Warrnambool, an der Südküste von Western Victoria, erwähnt, der 6 mg/st verlor, als er 64 ½ Stunden in 4%-HF eingetaucht wurde (s. Baker 1956).

Die stärkste Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit trat gegen Ende der Ätzperioden beim kleinsten Stück Nr. 3 auf. Die Geschwindigkeit fiel von 3 mg/st auf unter 0,5 mg/st nach 1000 Stunden Ätzung, wobei das Stück eine Verringerung seiner Masse um 99% erfuhr (s. Baker 1960 a). Während der letzten 180 Stunden, während denen das Glas auf ein Splitterchen von unter 1 mm Größe reduziert wurde, erfolgte die Lösung sehr langsam (0,09 mg/st), so daß die experimentellen Lösungsphasen abgeschlossen und das Splitterchen für die mikroskopische Prüfung beiseite gelegt wurde.

Der ansteigende Gewichtsverlust in Gramm pro Ätzperiode ist in der Abb. 4 wiedergegeben. Sie zeigt, daß das größte Probestück (Nr. 1) dauernd in viel stärkerem Maße an Gewicht verlor als die beiden anderen Proben. Nach 1180 ¾ Stunden Ätzen hatte es zweimal so viel an Masse

Tabelle 2

Prozentualer Einzel- und Gesamtgewichtsverlust für die Ätzperioden.

Ätz- periode	Dauer jeder Ätz- periode (st)	Gesamte Ätzzeit (st)	Prozente des Gewichts, gelöst in jeder Ätz- periode			Gesamter Gewichtsverlust in Prozent		
			1	2	3	1	2	3
1	93	93	13,0	8,0	17,1	13,0	8,0	17,1
2	72	165	6,9	4,5	10,3	19,9	12,5	27,4
3	96	261	5,5	5,3	10,7	25,4	17,8	38,1
4	96	357	9,1	5,5	10,1	34,5	23,3	48,2
5	123	480	8,6	6,5	11,5	43,1	29,8	59,7
6	72	552	7,3	5,7	9,1	50,4	35,5	68,8
7	96	648	7,8	6,4	7,5	58,2	41,9	76,3
8	96	744	7,6	6,7	8,2	65,8	48,6	84,5
9	95	839	6,8	6,5	6,2	72,6	55,1	90,7
10	71	910	6,0	6,0	4,9	78,6	61,1	95,6
11	72	982	5,1	5,9	2,4	83,7	67,0	98,0
12	95	1077	4,5	5,6	1,5	88,2	72,6	99,5
13	103 ³ / ₄	1180 ³ / ₄	4,8	7,1	0,5	93,0	79,7	100,0
Zusammen	1180 ³ / ₄		93,0	79,7	100,0			

1 = natürlich geätzter Kern, Wingellina, Central-Australien
(ursprüngliches Gewicht = 11,8952 g).

2 = natürlich geätzter Kern, Wingellina, Central-Australien
(ursprüngliches Gewicht = 6,9702 g).

3 = natürlich abradiierter glatter Kern, Wingellina, Central-Australien
(ursprüngliches Gewicht = 1,9437 g).

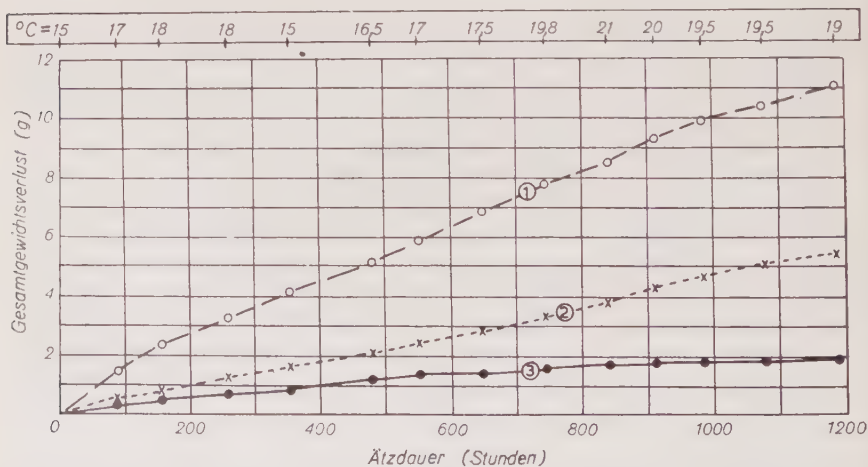


Abb. 4. Die addierten Gewichtsverluste nach dreizehn aufeinanderfolgenden Lösungszuständen der drei Wingellina-Australite (Temperaturänderung ist an der Kopfleiste der Abbildung angegeben).

verloren als die Probe Nr. 2 und gerade über $5\frac{1}{2}$ mal so viel als Probe Nr. 3, während Nr. 2 nahezu zweimal so viel als Nr. 3 verlor.

Am Ende der neunten Ätzperiode (839 Stunden) hatten die Proben Nr. 1 und 2 etwa das gleiche Gewicht bekommen (3,2543 resp. 3,1308 g, s. Abb. 5) und als die Versuche abgeschlossen wurden, wog der ursprünglich schwerere der beiden (Nr. 1) 0,6 g weniger als der ursprünglich leichtere (Nr. 2). Sein spezifisches Gewicht indessen blieb während der ganzen Ätzung höher (s. Abb. 3).

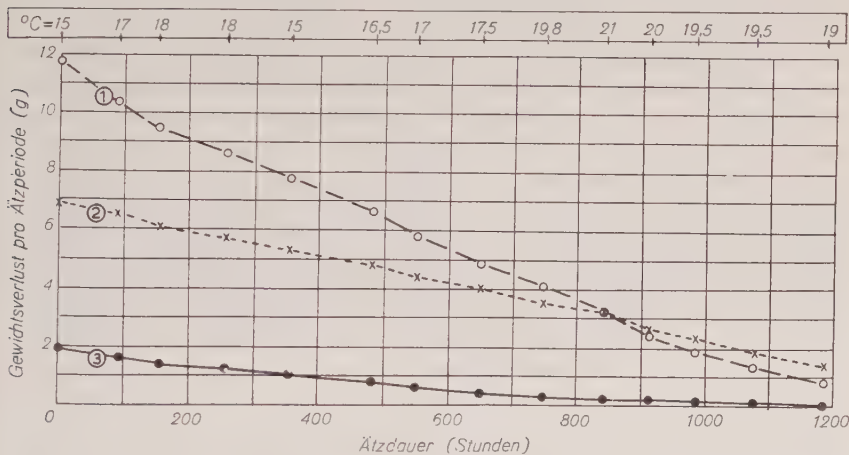


Abb. 5. Gewichtsverlust in Gramm pro Ätzperiode der drei Wingellina-Australite (Temperaturänderung ist an der Kopfleiste der Abbildung angegeben).

Obwohl die Probe Nr. 1 ursprünglich viel größer und ihr ursprüngliches Gewicht um 42% größer als das von Nr. 2 waren, war doch die dem Angriff der HF ausgesetzte Fläche wegen der viel glatteren Oberfläche, verglichen mit der zerklüfteten, unregelmäßigen, durch die weitergehende natürliche Ätzung längs der zahlreichen Fließlinien der Probe Nr. 2 von geringerem Gewicht, nicht sehr viel größer.

Die Probe mit der größten Dichte (Nr. 3), die ursprünglich das geringste Gewicht der drei hatte, zeigte ihren größten Gewichtsverlust während der anfänglichen Ätzperioden (s. Abb. 5). Sie hatte über 90% Gewichtsverlust beim Abschluß der neunten Ätzperiode (839 Stunden) erlitten, während Nr. 1 und Nr. 2 73% und 55% ihres Gewichtes verloren (s. Tab. 2).

Schlußfolgerungen

Die Ätzversuche zeigen an, daß in den verschiedenen Stadien der Verwitterung der Australite, die dem Angriff der Verwitterungsagentien an der Erdoberfläche ausgesetzt waren, der festgestellte Wert für das spezifische Gewicht eines Stückes nicht notwendigerweise derselbe ist

wie der des nicht verwitterten Stückes zur Zeit seines Niederfallens auf die Erde. Daher vermögen abgeleitete SiO_2 -Gehalte oder solche, die durch die chemische Analyse des verwitterten Stückes erhalten wurden, nicht getreu den SiO_2 -Gehalt wiederzugeben. Australite können höhere oder niedrigere spezifische Gewichte und SiO_2 -Gehalte als die Originale aufweisen, als Ergebnis der Tendenz einer differentiellen Lösung durch irdische Agentien, die ein selektives Beseitigen der leichter löslichen Ionen bewirken und so häufiger ein stärker SiO_2 -haltiges, weniger leicht lösliches Glas hinterlassen, je nach dem größeren oder kleineren Anteil der leichter löslichen Fraktion.

Die Ätzerscheinungen, die während der fortschreitenden Lösungsstadien in HF erzeugt werden, sind brauchbare Hilfen bei den Dünnschliffuntersuchungen der inneren Konstitutionen der Australite. Sie lassen uns einigermaßen die Natur und die Variabilität des Tektitglases in ein und demselben Probestück verstehen und zeigen, daß die Hauptskulpturercheinungen kennzeichnender von Stück zu Stück variieren, als sie es in ein und demselben Stück tun, sobald Typen mit beträchtlich verschiedener Oberflächenskulptur den verschiedenen Stadien der Lösungsätzung unterworfen werden. Da die drei verschiedenen Skulpturformen ihre wesentlichen Eigentümlichkeiten ohne größere Veränderungen in den verschiedenen untersuchten Lösungsstadien beibehielten, offenbart sich, daß die beobachteten Skulpturercheinungen einer beliebigen Zustandsform von natürlich geätzten und verwitterten Australiten charakteristische Kennzeichnungen ihrer inneren Konstitution sind.

Verschiedenheiten in den Lösungsgeschwindigkeiten der Australitgläser in HF beruhen nicht gänzlich auf Unterschieden der anfänglichen Größe, sondern spiegeln zum Teil die Verschiedenheiten der chemischen Zusammensetzung im Innern wider. Ätzende Bestandteile im Grundwasser sind lange nicht so kräftige Lösungsmittel für Australite wie die vierprozentige HF, die in den Laboratoriumsversuchen verwandt wurde, aber sie haben mindestens 40 000 mal länger eingewirkt. Als weiteres Ätzmittel wurde Zitronensäure mit $\text{pH} = 5$ hinsichtlich ihrer Einwirkung auf drei weitere Australite von Wingellina untersucht, aber sie war unwirksam und brachte keinerlei Lösungsercheinungen während einer Ätzdauer von 4500 Stunden hervor. Diese Säure wurde gewählt, da sie eine aktive Komponente in den Böden ist. Das Fehlen von Ätzwirkungen mag darauf zurückzuführen sein, daß sich ein weißer Schutzfilm auf der Oberfläche oder in Grübchen von jedem Australit bildete und es schwierig war, diese Haut selbst durch kräftiges Schrubben zu beseitigen. Auf noch freien Oberflächenteilen des Australitglases blieb der Glanz während des Ätzens noch ebenso matt wie am Anfang, als sie für die Versuche ausgewählt wurden.

Im Hinblick auf die Beobachtung, daß weniger als 5% der bekannten Australite wohlerhaltene, vollständige Formen darstellen (in

gleicher Weise die in den mehr gemäßigten Temperaturzonen Australiens aufgefundenen), daß die übrigen verschiedene, oft recht starke Grade von natürlicher Ätzung und Erosion zeigen, und daß manches kleinere Stück wahrscheinlich vollständig aufgelöst worden ist, ist der Schluß zu ziehen, daß ungefähr 20 bis 25% des extraterrestrischen Glases, das die australischen Tektite darstellen, verlorengegangen sind, seitdem diese Objekte vor etwa 5000 Jahren auf der Erde niederfielen. Solche Verluste müssen bei jeder Hypothese berücksichtigt werden, die versucht, die Menge des Australitglases abzuschätzen, die a) mit kosmischer Geschwindigkeit in die Erdatmosphäre eintrat und b) die Einwirkung der Ablation während des Fluges mit Ultraschallgeschwindigkeit durch die Atmosphäre überlebte.

Danksagung

Der Verfasser ist Herrn J. E. Johnson aus Adelaide für das Zurverfügungstellen der Australite von Wingellina, Central-Australien und Herrn A. W. Hounslow, B. Sc., aus Melbourne für seine Hilfe bei der Herstellung der für die Löslichkeitsuntersuchungen gebrauchten Ätzmittel zu großem Dank verpflichtet.

Literatur

- Baker, G., Flanges of australites (Tektites). *Mem. nat. Mus. Vict.* **14** (1), 7—22 (1944).
- Baker, G., Nirranda strewnfield australites, southeast of Warrnambool, Western Victoria. *Mem. nat. Mus. Vict.* **20**, 59—172 (1956).
- Baker, G., The rôle of aerodynamical phenomena in shaping and sculpturing Australian tektites. *Amer. J. Sci.* **256**, 369—383 (1958).
- Baker, G., Tektites. *Mem. nat. Mus. Vict.* **23**, 5—313 (1959 a).
- Baker, G., Opal-phytoliths in some Victorian soils and „red-rain“ residues. *Austr. J. Bot.* **7**, 64—87 (1959 b).
- Baker, G., A contrast in the opal-phytolith assemblages of two Victorian soils. *Austr. J. Bot.* **7**, 88—96 (1959 c).
- Baker, G., Origin of tektites. *Nature* **185**, 291—294 (1960 a).
- Baker, G., Hook-shaped opal-phytoliths in the epidermal cells of oats. *Austr. J. Bot.* **8**, 69—74 (1960 b).
- Baker, G., Phytoliths in some Australian dusts. *Proc. Roy. Soc. Vict.* **72** (1), 21—40 (1960 c).
- Baker, G., and Forster, H. C., The specific gravity relationships of australites. *Amer. J. Sci.* **241**, 377—406 (1943).
- Barnes, V. E., North American tektites. *Contributions to Geology; Part 2 University of Texas Publ.*, No. 3945, 477—582 (1940).

Australite von Wingellina, West-Australien

Von **George Baker**, Melbourne, Australien

Mit 4 Abbildungen im Text

Abstract

A collection of australites from Wingellina, Western Australia, consists of strongly abraded and etched specimens which contrast sharply with the much better preserved examples recovered from the more temperate regions of the Australian strewnfield. Their weights, specific gravity values, shapes and sculpture patterns have been investigated, and it is noted that these can be very significantly different compared with the original properties possessed by the australites when they first landed upon the earth's surface.

Auszug

Eine Sammlung von Australiten von Wingellina, West-Australien, besteht aus stark abgeriebenen und geätzten Stücken, die im scharfen Gegensatz zu den vielen besser erhaltenen Exemplaren stehen, die in den gemäßigten temperierten Regionen des australischen Australitstreufeldes gesammelt worden sind. Ihre Gewichte, Dichten, Formen und Skulpturerseheinungen wurden untersucht, und es wurde festgestellt, daß diese Eigenschaften charakteristisch verschieden von den ursprünglichen, die die Australite bei ihrer Ankunft auf der Erdoberfläche hatten, sein können.

Einleitung

Aus einer Sammlung von über 250 Australiten, die Herr J. E. Johnson aus Adelaide zwischen Juli und Dezember 1958 in dem Wingellina-Distrikt von West-Australien zusammenbrachte, wurden 123 Stücke von 5 bis 37 mm Größe und 12 Bruchstücke, die von den Pintubi-Eingeborenen von Australiten abgeschlagen worden waren, einer genaueren Untersuchung unterworfen. Herr Johnson stellte außerdem Ortspläne und Informationen zur Verfügung, die die Verteilung, Art des Vorkommens und die Beziehungen der Australite zu den Ablagerungen des Distrikts und die Geomorphologie des Gebietes darstellen, zur Verfügung.

In dem Pitjandjara-Dialekt der Eingeborenen bedeutet „Wingellina“ „Platz des gelben Ockers“. Das in Frage kommende Gebiet ist knapp 10 km lang und 1,6 km breit und liegt unter $128^{\circ}55'00''$ Ost und $26^{\circ}03'05''$ S, knapp 10 km südwestlich von der Staatsgrenze West-Australien und Süd-Australien-Nördliches Territorium (Abb. 1).

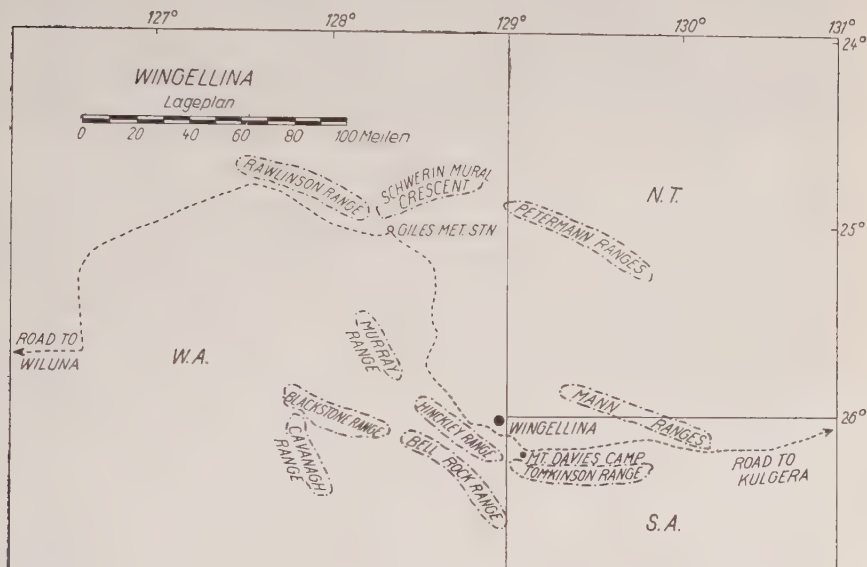


Abb. 1. Lageskizze von Wingellina, Westaustralien.

Das Gebiet besteht aus einigen Hügeln von Norit (Präordovicium), die von niedrig liegenden Arealen von Laterit, Ocker und Magnesit sowie ausgedehnten Strecken von flachem, alluvialem „Clay pan“ — Land umgeben sind.

Entdeckung, Art des Vorkommens und Zahl der Fundstücke

Einige der Fundstücke wurden beim geologischen Kartieren einzeln gefunden, andere wurden durch organisiertes Suchen auf den „Clay pans“ um und südöstlich des Basislagers entdeckt (Abb. 2). Die meisten wurden auf den alluvialen Ebenen in dem südlichen Teil des Fundgebietes festgestellt und mehrere auf dem Laterit gesammelt. Wenigere wurden in dem nördlichen Teil des Gebietes, trotz aller für Australitsuche geeigneter Methoden, gefunden. Die Zahl und die Verteilung der Australite, soweit sie aufgefunden wurden, zeigt an, daß ein rationelles Suchen auf mindestens zwei Quadratmeilen des Streugebietes, das angenähert sechs bis sieben Quadratmeilen umfaßt, ausgedehnt worden war (Abb. 2).

Vor dem Juli 1958 waren 80 Australite in dem Distrikt gefunden worden und zwischen Juli und Dezember 1958 wurden weitere 135 Stück gesammelt. Während der ersten zwei Wochen des November 1959 brachten die Eingeborenen aus dem Wingellina-Distrikt noch zusätzlich 9 Australite, von denen zwei runde, vier ovale, zwei tropfenförmige Form hatten, einer ein von Eingeborenen abgeschlagenes Bruchstück war. Im Januar 1960 berichtete Herr Johnson, daß die Eingeborenen immer noch Australite brächten, und daß diese charakteristischerweise größere Formen darstellten, unter denen ein ungewöhnlich hoher Anteil (100%) von tropfenförmigen Gebilden vorhanden war.

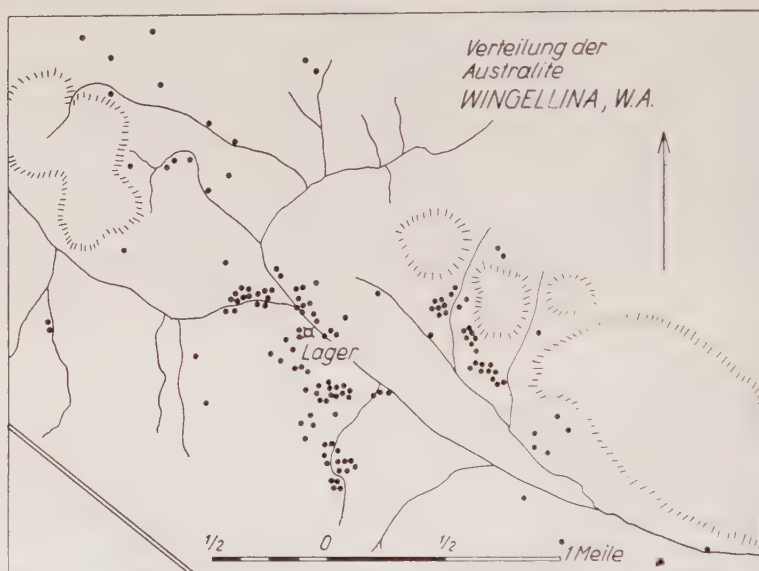


Abb. 2. Skizze des Gebietes von Wingellina, Westaustralien, die Verteilung der Australite (volle Kreise) zeigend. (Nach Luftbildern.)

Um diese Zeit fand Herr Johnson eine fliegerbombenähnliche Form. Im Mai 1960 fand er weitere 6 Australite und ein Eingeborener brachte eine Sammlung von 40 Stück.

Die fortlaufende Entdeckung von Australiten, wie sie der oben gegebene Bericht schildert, weist deutlich auf ihre Häufigkeit in dem Wingellina-Distrikt hin, und die Tatsache, daß alle Fundstücke ziemlich stark angewittert sind, zeigt, daß ein verhältnismäßig erheblicher Verlust an Australitglas in diesem Distrikt als Ergebnis der Verwitterung auf der Erdoberfläche stattgefunden hat mit einem daraus folgenden Verlust der ursprünglichen Form, der anfänglichen Oberflächenskulptur und wesentlich all der Eigenschaften, die notwendig für ein tieferes Verständnis der Wirkungen sind, die der Flug mit Überschallgeschwindig-

keit durch die Erdatmosphäre auf die verhältnismäßig kleinen Glas-meteorite hat. Andererseits liefern diese Vorgänge ein ausgezeichnetes Material für das Studium der Einwirkungen von Verwitterungsagentien an der Erdoberfläche auf Tektitglas in einer Umgebung, wo die Erosion am stärksten in dem jüngsten bekannten Streufeld von Tektiten gewesen ist. Daher ist es von besonderem Wert als Bindeglied zwischen den viel stärker erodierten Tektiten von älteren Streufeldern und den ausgezeichnet erhaltenen Tektiten, die in den Gebieten des jüngsten Streufeldes gefunden wurden, wo die Erosion viel schwächer, oft sogar vernachlässigbar gewesen ist.

Das weitere Aufsammlen im Wingellina-Distrikt ist in die Hände des Kontrolloffiziers für Eingeborenenwohlfahrt, des Anthropologen Herrn R. Mac C a b l a y gelegt, der seinen ersten Australit unter der Führung von Herrn J. E. J o h n s o n fand.

Die Eingeborenen an Ort und Stelle haben den Glauben, daß die „kati-mura“ (Australite) vom Himmel herabfallen. Das mag den Eindruck erwecken, daß die Folklore der Eingeborenen der zentralen Region einen Beweis für das Erleben des Niederganges der Australite vor einigen tausend Jahren durch die Eingeborenen erbringt, aber eine Durchsicht der älteren Literatur stützt diese Vermutung nicht. Neuerdings indessen hat Herr A. G. M a t h e w s aus Kalgoorlie, der früher Missionar unter den Eingeborenenstämmen des Ooldea-Distrikts im südwestlichen Süd-australien war, die Überzeugung ausgedrückt, daß die Eingeborenen glauben, daß die schwarzen Steine (die Australite) vom Himmel fielen (s. B a k e r 1957, S. 3). Das, mit dem Zeitmaß der Erdgeschichte gemessen, recht junge Alter der Australite und die Tatsache, daß einige Eingeborenenkulturen die Australite zu gebrauchen wissen, während ältere Kulturen dies nicht taten, machen es schwerlich möglich, daß Eingeborenenstämmen, die die Gebiete des australischen Streufeldes in mittelrezenten Zeiten bewohnten, den Fall von diesen Tektiten beobachtet haben könnten.

Alter

Herrn J. E. J o h n s o n s Beobachtungen hinsichtlich der Art und Weise des Vorkommens der Australite von Wingellina liefern weiterhin Anhaltspunkte für die Behauptung, daß die australischen Tektite geologisch sehr jung sind und daß sie nicht länger als wenige tausend Jahre auf der Erdoberfläche gelegen haben. Das Abteufen von Schächten in dem Gebiet enthüllte, daß der Laterit, der Ocker und der Magnesit in Beziehung zu fossilen Böden zu bringen sind, und Bohrungen zeigen, daß diese jetzt trocken sind von 0 bis 20 m, feucht von 20 bis 50 m und naß unter 50 m. Diese Ablagerungen liegen auf einer Fastebene von präordovizischem Gestein (Noriten), aus denen Inselberge vor der Lateritbildung herausgearbeitet wurden. Eluviale

Prozesse führten nachfolgend zu der Ausfüllung aller Hohlformen zu Gesteinsplattformen, niedrigen Lateritrücken und Inselbergen, mit keinen ausgesprochenen Entwässerungskanälen auf den dazwischentretenden eluvialen Ebenen. Ausgewaschene Kiesfächer (Fanglomerate) liegen auf dem Laterit am Fuß der Inselberge und werden mit dem Würm-Interglacial vor etwa 22 000 Jahren gleichgestellt. Da die Australite sowohl auf den Fanglomeraten als auf den niedrigen Laterithügeln vorkommen, nimmt man an, daß sie nach der Entstehung der jungen Fanglomerate gefallen sind und daher geologisch jünger als diese sind. Das geologische Alter der Australite kann weiter eingeengt werden durch das Inbetrachtziehen 1. ihres Vorkommens in den obersten 15 cm der rezenten Böden in den gemäßigten Gebieten des australischen Tektitstreufeldes und 2. der ethnologischen Daten und der Kohlenstoffdatierung.

Die Artefaktgruppen der frühesten Kulturtypen auf den wasserlosen Plätzen in der ariden zentralen „Sackgasse“ sind versuchsweise zeitlich dem mittelrezenten klimatischen Hochthermal von 6000 Jahren vor der Gegenwart gleichgesetzt worden, während die dichtere Bevölkerung und die höhere Kultur viel späterer Typen in Beziehung zu dem Klimahoch von 1200 Jahren vor der Gegenwart stehen (cit. nach J. E. Johnson). Die Herstellung von Mikrolithen („geometrics“) aus Australiten zeigt ihre Verwendung durch die Eingeborenen, die Teile des australischen Tektitstreufeldes bewohnten, in dem Zeitabschnitt 3000 bis 4850 ± 100 Jahren vor der Gegenwart (cit. nach D. J. Mulvaney), da die C^{14} -Datierung auf die Mikrolithherstellung in dieser Periode und auf keine weitere seitdem hinweist. Dies würde auf eine Zeit von etwa 3000 bis 5000 Jahre deuten, während der die Australite auf der Erdoberfläche gelegen haben, und folglich sind sie einige Zeit nach dem mittelrezenten 6000 Jahr-Klima-Hochthermal auf die Erde gefallen.

Daß gegenwärtig Eingeborenenstämme in Zentral- und südwestlichem Südastralien die Australite als vom Himmel gefallen ansehen, mag weiterhin darauf hindeuten, daß ihre Vorgänger Augenzeugen der Ankunft von Tektiten in Australien waren. Daraus wird geschlossen, daß die Australite keine geologische Geschichte von viel mehr als 5000 Jahren haben.

Formen und Erhaltungszustand

Die angenommenen Primärformen der Australite, wie sie durch das Stadium von ausgezeichnet erhaltenen und wohlentwickelten Fundstücken gewonnen wurden (Baker 1955 a), wurden durch sekundäre Phänomene, die sich bei aerodynamisch gleichartigen Orientierungen während des außerordentlich schnellen Fluges zur Erde einstellten, verändert (Baker 1944, 1950, 1958, 1960 a). Die Formen von vielen

Australiten wurden weiterhin durch tertiäre Prozesse der Erosion auf der Erdoberfläche verändert, die an einigen Fundstellen so stark waren, daß es schwierig ist, sicher auf ihre frühere Form vor dem Einsetzen der irdischen Verwitterung rückzuschließen.

Die Australite von Wingellina wurden in einem Gebiet, das einige tausend Jahre einem ariden Klima ausgesetzt war, gesammelt. Daraus ergibt sich, daß ihre augenblicklichen Formen und Oberflächenskulpturen nicht mehr kennzeichnend für ihre ursprüngliche Form oder daß sie nur selten als stark modifizierte Merkmale feststellbar sind. In vielen Konzentrationsgebieten des australischen Streufeldes, wo vergleichbare Bedingungen herrschen, hat die hochgradige Verwitterung durch Abrasion von Hunderten von Stücken und die Ätzaablösung von vielen anderen Restformen ergeben, die sie oft nur mit Schwierigkeit einer der Formgruppen der Australite zuteilen läßt, die auf Grund des Studiums der Formen aus gemäßigeren Regionen des Streufeldes aufgestellt wurden. Manche Formen, die jetzt ovoidal sind, könnten von ursprünglich runden Kernen herzuleiten sein, und andere, die jetzt angenähert runde Formen darstellen, könnten in unverwittertem Zustand flachgedrückte Ovaloide gewesen sein, wie es die Ergebnisse von neuen Löslichkeitsuntersuchungen von Australiten (Baker 1961) zeigen. Restformen von verwitterten länglichen Typen der Australite wie Hantel-, Boot-, Tränenformen und Fliegerbomben ähnliche indessen sind noch lange als solche erkennbar. Sie sind nicht nur geringer an Zahl, sondern auch stark erodiert. Die Mehrzahl der Fragmente, die durch natürliche Prozesse von Australiten abgebrochen wurden, können nicht in eine der Formtypen gruppiert werden. Ihre Gruppenzugehörigkeit bleibt weiterhin zweifelhaft. Für die Zwecke der Beschreibung jedoch wurden die verschiedenen Formen in der Tabelle 1 auf Grund ihres jetzigen veränderten Aussehens gruppiert, mit dem Vorbehalt für jede Formkategorie, da in ihr Fundstücke enthalten sind, die durch Verwitterung verschiedener ursprünglicher Formen entstanden sind.

Ihr schlechter Erhaltungszustand steht in scharfem Gegensatz zu dem ausgesprochen guten der meisten der in Fundstellen der gemäßigeren Regionen gesammelten Stücke, wie der von Port Campbell (Baker 1937, 1940 a, 1940 b, 1944, 1946, 1955 a, 1957, 1959 a), Moonlight Head (Baker 1950), Harron (Baker 1955 b), Kanagulk-Toolongo-Telangatuk East (Baker 1959 b) und anderen Distrikten in Victoria, östlichem New South Wales und Tasmania. Weil das wahre Gewicht und Volumen der ursprünglichen Formen für so stark verwitterte Stücke wie die von Wingellina nicht bestimmt werden können, ist weder ein Anhaltspunkt vorhanden, die Krümmungsradien der verwitterten Oberflächen zu bestimmen, noch Beziehungen zwischen ihrer Dicke und Durchmesser, Dicke und Länge, Dicke und Breite und zwischen Breite und Länge festzustellen.

Glanz und Skulptur

Angenähert 26% der Fundstücke zeigen glasigen oder halbglasigen Glanz, von dem angenommen wird, daß er ganz von der natürlichen Ätzung durch Verwitterungsagentien herrührt. Der Glanz ist nicht annähernd so hoch wie der von frischen, durch künstliche Ätzung erhaltenen Flächen oder von erst vorher entstandenen Bruchflächen. Ein kleiner Anteil (17%) hat einen matten Glanz, der von Abrasionsprozessen, die über die der natürlichen Ätzung vorherrschten, herrührt. Der übrigbleibende Anteil (57%) zeigt verschiedene Grade halbglasigen Glanzes, der von der gemeinsamen Einwirkung von etwas Abrasion und etwas Ätzung herrührt.

Die Oberflächenskulptur der Fundstücke ist ganz tertiärer Art. Weder Züge der primären Skulpturercheinungen auf den Rückenflächen noch sekundäre Skulpturelemente der Brustseiten (Baker 1959 a) konnten auf irgendeinem Stück entdeckt werden.

32% haben verhältnismäßig glatte, halbglasige bis matte Oberflächen, die vornehmlich von Abrasionsprozessen herrühren. Sie zeigen sehr kleine Ätzgruben, einige Kratzer und selten undeutliche Fließlinien. Weitere 28% sind im allgemeinen glatt und fein genarbt, aber nicht ganz in dem gleichen Ausmaß wie die vorher angeführten. 5% sind meist glatt, aber mit wenigen Gruben und Rattermarken und zeigen gelegentlich etwas tiefere Ätzgruben (sogenannte „saw-cuts“ und „saw marks“). Bei 14% der Stücke, die einen mehr glasigen Glanz zeigen als die stärker durch Abrasion veränderten, sind deutliche Ätzgruben verhältnismäßig zahlreich, während Fließlinien gering an Zahl und ziemlich undeutlich sind. Die übrigbleibenden 21% haben einen höheren Grad des Glanzes und zeigen deutliche Fließlinien und einige deutliche Gruben, von denen viele offensichtlich eher Ätzgruben als Blasengruben sind. Alle Fundstücke dieser Gruppe haben Dichtewerte unter 2,45. Einige der oberflächlichen Fließerscheinungen dieser Gruppe sind kompliziert. Sie sind der Ausdruck des komplizierten inneren Schlierenbaues, der durch verschiedenes natürliches Lösungsätzen herausgearbeitet und nur wenig durch Abrasionsprozesse verändert wurde. „Höfchen“- und „Tischenskulpturen“ zeigen gelegentlich die Oberflächen einiger Stücke, aber sie sind nicht besonders gut entwickelt. Einige von ihnen scheinen das Ergebnis einer erneuten Ätzung der Rattermarkengebiete der abradierten Fundstücke zu sein, wo Zusammenstöße die Oberfläche mit Stoßmarken versehen.

Veränderung im Grade der Abrasion und der Lösungseinwirkung bei einigen dieser stark verwitterten Stücke zeigen einen Wechsel der beiden Prozesse oder aber die Vorherrschaft des einen über den anderen je nach den vorherrschenden Bedingungen, wenn beide Prozesse zusammen wirkten. Abradierte Stücke mögen durch die Abnutzung durch einen Transport auf kurze Entfernungen und als Ergebnis von etwas

Sandstrahlgebläse-Einwirkung entstanden sein auf Stücke, die vorher, da im feuchten Boden begraben, geätzt waren, aber später bei der Deflation der Bodendecke abradiert wurden. Stücke, die wohlentwickelte Ätzererscheinungen zeigen, können abradierte Stücke gewesen sein, die erneut in alluviale Ablagerungen begraben und einer erneuten starken Lösungsätzung unterworfen wurden und so weiter.

Gewichte und spezifische Gewichte

Da die Wingellina-Australite so stark verwittert sind, sind ihre Gewichte beträchtlich kleiner als die der ursprünglich mit Schmelzwülsten versehenen, vollkommenen Formen, die beim Flug durch die Atmosphäre herausgearbeitet wurden. Schätzungsweise sind 20 bis 25 Gewichtsprozent des Australitglases der in der untersuchten Sammlung enthaltenen Stücke verlorengegangen, allein durch Abrasion und Lösungsätzung.

Weiterhin ist vor kurzem gezeigt worden, daß das spezifische Gewicht von einem teilweise verwitterten Australit möglicherweise höher oder niedriger als das des ursprünglichen Stückes, je nach dem Grade der Abrasion und oder Lösungsätzung, der er unterworfen war (s. Baker 1961). Es ist wichtig, diese Tatsachen richtig einzuschätzen in Hinsicht auf ältere Hypothesen über den Ursprung der Tektite, die auf Untersuchungen an schlecht erhaltenen, unvollkommenen Probestücken beruhten.

Obwohl abgenutzt und oft glatt, zeigen die Oberflächen von mehreren Stücken geringe Mengen von rotem lateritischem Boden und winzige Quarzkörnchen, die verkittet und in enge Ätzgruben eingeklemmt oder unter leicht angehobenen, kleinen halbmondförmigen Glashäuten, die bei den Rattermarken auftreten, eingezwängt sind. Geätzte Stücke zeigten einige Male mehr von diesen Substanzen. Alle Stücke wurden daher vor dem Wiegen auf einer Analysenwaage in Luft und in destilliertem Wasser (22° C) zur Bestimmung des spezifischen Gewichts sorgfältig gereinigt. Die Ergebnisse zusammen mit den Grenzbereichen der Abmessungen, Gewichte und spezifischen Gewichte sind für die verschiedenen Formgruppen in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Der Gesamtbereich der Größe der 135 untersuchten Australite von Wingellina erstreckt sich von 34 mm Länge, 29 mm Breite und 17,5 mm Dicke für ein angeätztes Ovaloid von 25,623 g Gewicht und einer Dichte von 2,413 bis zu $6,5 \times 5 \times 2,5$ mm für ein nichtbeschriebenes Bruchstück von 0,114 g Gewicht und einer Dichte von 2,460. Das mittlere Gesamtgewicht schließt sowohl natürliche wie durch Eingeborene erzeugte Splitter ein. Wenn die Gewichte der Bruchstücke unberücksichtigt bleiben, ist das mittlere Gewicht für die verwitterten Stücke 3,200 g. Läßt man einen Verlust durch die Verwitterung zu, so würde das mittlere Gewicht etwa 4,0 g betragen.

Tabelle 1

Abmessungen, Gewichte und Dichtewerte der verschiedenen Formengruppen von verwitterten Australiten von Wingellina, West-Australien.

	Formen- gruppe	Anzahl der Stücke in einer Gruppe	Prozent- satz	Größensbereich (mm)	Gewichts- bereich (g)	Bereich des spez. Gewichts
1	Linsen	17	12,6	$9,5 \times 3,5$ — 15×8	0,319— 2,186	2,242— 2,489
2	Runde Kerne	35	25,9	$9 \times 4,5$ — 23×18	0,465— 11,894	2,393— 2,486
3	Ovaloide	8	5,9	$9,5 \times 8 \times 3,5$ — $18,5 \times 17 \times 7$	0,295— 3,233	2,438— 2,490
4	Ovale Kerne	27	20,0	$12,5 \times 8,5 \times 5,5$ — $34 \times 29 \times 17,5$	0,809— 25,623	2,391— 2,489
5	Boote	9	6,7	$11,5 \times 6 \times 3$ — $44 \times 15 \times 11,5$	0,302— 11,267	2,400— 2,481
6	Hanteln	1	0,7	$44 \times 10 \times 7,5$	5,098	2,471
7	Tränen	1	0,7	$12 \times 8 \times 5,5$	0,857	2,434
8	Bootbruch- stücke	6	4,4	$12,5 \times 5,5 \times 2,5$ — $16,5 \times 13,5 \times 7,5$	0,224— 2,275	2,428— 2,489
9	Hantelbruch- stücke	1	0,7	$31 \times 8,5 \times 5$	1,981	2,458
10	Kernbruch- stücke	4	3,0	$14 \times 6,5$ — $21 \times 12,5$	1,512— 4,810	2,448— 2,487
11	Nicht be- schriebene Bruchstücke	14	10,4	$6,5 \times 5 \times 2,5$ — $12,5 \times 12 \times 7,5$	0,114— 1,579	2,395— 2,487
12	Abschläge der Eingeborene	12	9,0	$14 \times 9,5 \times 2,5$ — $26 \times 15 \times 5$	0,385— 2,647	2,400— 2,491
Insgesamt		135	100,0	$6,5 \times 5 \times 2,5$ — $34 \times 29 \times 17,5$	0,114— 25,623	2,391— 2,491

Tab. 1 zeigt, daß weder die höheren noch die niedrigeren Werte für das spezifische Gewicht auf irgendeine besondere Formgruppe beschränkt ist. Jede Gruppe hat Vertreter mit hohen und niedrigen Werten. Variationen in den Differenzen zwischen den höchsten und niedrigsten Zahlen für das spezifische Gewicht von jeder Formgruppe bewegen sich von 0,039 bei den Kernbruchstücken bis zu 0,098 bei den ovalen Kernen, während die Gesamtdifferenz zwischen den Dichtewerten für alle Formgruppen gleich 0,100 ist. Das spezifische Gewicht dieser Australite ist somit unabhängig vom Formtypus und ebenso auch von den Abmessungen des Einzelstückes. Die relativ hohen Werte des spezifischen Gewichtes (im Mittel = 2,460) stehen im Einklang mit der bekannten Tendenz dieser Werte zuzunehmen gemäß der Verbreitung von Ost nach West durch das australische Streufeld (Baker und Forster, 1943).

Die Beziehungen zwischen den Werten für das spezifische Gewicht und der Zahl der Stücke vor angenähert der gleichen Dichte (nächster Abstand 0,01) ist in der Abb. 3 wiedergegeben, die ein Häufigkeitsmaximum bei 2,470 zeigt. Dies ist ein wenig (0,010) höher als das arithmetische Mittel (2,460), das durch die größere Zahl der Stücke beeinflusst ist, die ein viel niedrigeres spezifisches Gewicht haben als der Maximalwert. Die Verteilungsweise ist jedoch einigermaßen symmetrisch für die Dichtewerte von 2,45 bis 2,49. Die 29 Stücke (= 21% der Sammlung) mit Dichtewerten unter diesem Bereich könnten Bei-

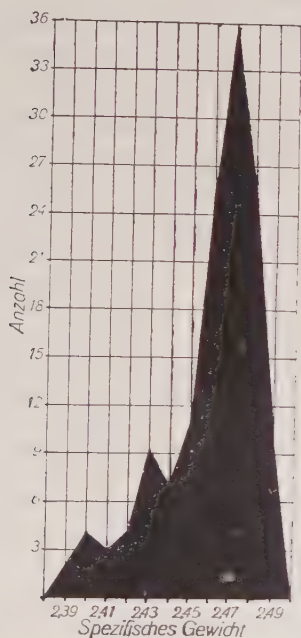


Abb. 3. Verteilung der Stückzahlen nach dem spezifischen Gewicht.

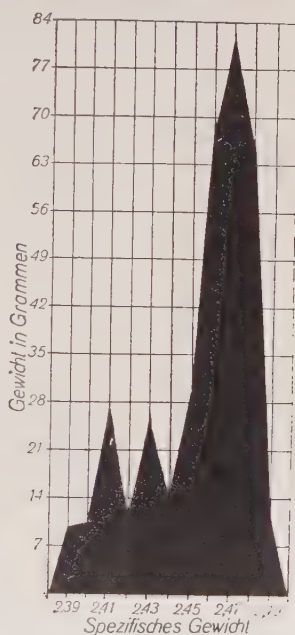


Abb. 4. Verteilung der Gewichtszahlen nach dem spezifischen Gewicht.

spiele sein, bei denen das spezifische Gewicht abgenommen hat, verbunden mit einer Zunahme der Kieselsäure, hervorgerufen durch verschieden starke Lösungsätzung, die größere Teile des Tektitglases von höherer Dichte und leichter Löslichkeit beseitigt hat (s. Baker, 1961). Alle von ihnen zeigen ein markiertes Herausätzen von Fließlinien, ein Befund, der diese Annahme unterstützt.

Die Art der auf die Anzahl-Dichtewerte bezogenen Häufigkeitskurve (Abb. 3) ist die gleiche wie die auf Gewicht-Dichtewerte bezogene (Abb. 4). Wie die größte Anzahl (35, gleich 25,9%) der Stücke im Dichtebereich von 2,391–2,491 auf den Wert 2,470 (Abb. 3) fällt, so fällt das größte Totalgewicht ($82\frac{1}{2} \text{ g} = 23,2\%$) der Australite mit gleichem

spezifischen Gewicht auch auf den Wert 2,470 (Abb. 4). Weiterhin fallen 78 $\frac{1}{2}$ der Gesamtzahl und 73% des Gesamtgewichtes des Australitglases in den Dichtebereich von 2,45—2,49, was die hochsymmetrische Verteilung in der Häufigkeitskurve bewirkt, und das das am wenigsten geätzte ist, verglichen mit den 21 $\frac{1}{2}$ % der Stücke mit einem spezifischen Gewicht von 2,391 bis 2,45.

In Prozenten berechnet ist die Anzahl-Dichte- und die Gewicht-Dichte-Verteilung in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Prozentuale Verteilung der Stückzahl und der Glasgewichte von demselben spezifischen Gewicht für Australite von Wingellina, West-Australien

Spezifisches Gewicht	Prozentuale Stückzahl von gleichem spez. Gewicht	Prozentuale Gewichte von gleichem spez. Gewicht
2,39	1,5	2,7
2,40	3,0	2,8
2,41	2,2	7,5
2,42	3,0	3,1
2,43	6,6	6,9
2,44	5,1	4,1
2,45	8,1	8,2
2,46	18,6	19,2
2,47	25,9	23,2
2,48	18,6	18,7
2,49	7,4	3,6
	100,0	100,0

Schlußfolgerungen

Die stark verwittrte Natur der Australite von Wingellina steht im Einklang mit dem im allgemeinen schlechten Erhaltungszustand der in den stärker ariden und subariden Gebieten des australischen Tektitstreufeldes gesammelten Australite. Solche Gebiete nehmen den größten Teil des Streufeldes ein, und in ihnen wurde die größte Zahl von Australiten aufgesammelt. Unglücklicherweise kamen in der Vergangenheit die meisten Probestücke, die von Zeit zu Zeit nach auswärts zur Untersuchung verschickt wurden, gerade aus diesen Gegenden, mit dem Erfolg, daß von den arg verwittrten Fundstücken und den ungenügenden Informationen, daß diese Stücke arg verwittrert seien, irrtümliche Schlußfolgerungen gezogen wurden. Infolgedessen haben manche Hypothesen über den Ursprung der Australite recht weit an dem Ziel vorbeigeschossen.

Die Stärke der Einwirkung der Verwitterungsagentien auf der Erdoberfläche hat die Wingellina-Australite so verändert, ihre Originalform zerstört und ihre Originalgewichte verringert, daß a) keinerlei

Anhaltspunkt über die frühere Existenz eines Randwulstes vorhanden ist, b) Äquatorialzonen und Kanten nicht gekennzeichnet sind, c) es häufig unmöglich ist, Brust- und Rückenfläche, die so deutlich bei wenig verwitterten Stücken markiert sind, zu unterscheiden, d) die Erosionsformen nicht immer ein Abbild der ursprünglichen Form sind, e) die jetzigen Krümmungsradien der beiden Oberflächen sicher sehr verschieden von denen der unverwitterten ursprünglichen Formen sind und f) die Skulpturerscheinungen jetzt gänzlich von einem Typus sind, wie er charakteristisch durch die Kombination verschiedene Grade der Abrasion und der Lösungsätzung von Verwitterungsagentien der Erdoberfläche erzeugt wird, wobei keine Reste der Skulptur, die vor dem Einsetzen der tertiären Australitveränderungen vorhanden waren, übrigblieben. Angenähert ein Viertel des ursprünglichen Glases wurde von diesen Australit'en verloren, seitdem sie auf der Erdoberfläche landeten, herrührend von dem Ausmaß der Verwitterung, die wirksam war. Weiterhin hat eine andersartige Arbeitsrichtung, die Wingellina-Australite benutzte, ebenfalls gezeigt, daß die Werte für das spezifische Gewicht der Australite verschieden von ihrem ursprünglichen sein kann je nach der Erosionsfläche, die bei einem bestimmten Stück erreicht worden war.

Diese durch die verschieden starke Verwitterung verursachten Variationen betonen die Notwendigkeit, bei Australitstudien wohl erhaltene Exemplare zu gebrauchen, besonders wenn Hypothesen über den Ursprung ihrer Formen und Oberflächenskulpturen in Erwägung gezogen werden. Australite aus den gemäßigten Zonen des Streufeldes sind ideal für die genannte Absicht, weil in diesen Gebieten wohl-erhaltene und vollkommen entwickelte Exemplare manchmal gefunden werden und selbst bei sehr beschädigten noch originale Kennzeichen von Bedeutung erhalten sind für ein genaueres Einschätzen des Australitproblems. Mehrere der jetzt wieder aufgegebenen Hypothesen über den Ursprung der Formen und Oberflächenerscheinungen der Australite waren offensichtlich auf Beobachtungen an erodierten Stücken aufgebaut und wären niemals zustande gekommen, wenn besser erhaltenes Material verfügbar gewesen wäre. Es ist für das Tektitproblem als Ganzes von beträchtlicher Bedeutung, daß alle der übrigen anerkannten Tektittypen noch viel stärker verwittert sind als die stark erodierten Exemplare der Australite. Die Ursache dafür ist das größere geologische Alter aller anderen Tektittypen, die bisher auf der Erdoberfläche entdeckt worden sind.

Danksagung

Der Autor ist Herr J. E. Johnson aus Adelaide für die Zurverfügungstellung der Australite von Wingellina für diese Untersuchung und für die Mitteilung von Einzelheiten über ihr Vorkommen und dessen Beziehungen zur Geologie des Distrikts zu großem Dank verpflichtet.

D. J. Mulvaney von der Universität Melbourne, E. D. Gill vom National-Museum von Victoria, N. Tindale vom Südaustralischen Museum und S. R. Mitchell aus Frankston, Victoria, lieferten helfende Hinweise und Informationen für die verschiedenen Ansichten über den Gebrauch von Artefakten durch die australischen Eingeborenen und die Beziehungen der Eingeborenenkulturphasen zu gewissen spät-geologischen Ereignissen, die durch Radiocarbontechnik datiert worden waren.

Literatur

- Baker, G., Tektites from the Sherbrook River district, east of Port Campbell. *Proc. Roy. Soc. Vict.* **49** (2), 165—177 (1937).
- Baker, G., Some australite structures and their origin. *Min. Mag.* **25**, 487—494 (1940 a).
- Baker, G., An unusual australite form. *Proc. Roy. Soc. Vict.* **52** (2), 312—314 (1940 b).
- Baker, G., The flanges of australites. *Mem. nat. Mus. Vict.* **14** (1), 7—22 (1944).
- Baker, G., Some unusual shapes and features of australites (tektites). *Mem. nat. Mus. Vict.* **14** (2), 47—51 (1946).
- Baker, G., Geology and physiography of the Moonlight Head district, Victoria. (Section on australites, p. 35.) *Proc. Roy. Soc. Vict.* **60** (1950).
- Baker, G., Curvature — size relationships of Port Campbell australites. *Proc. Roy. Soc. Vict.* **67**, 165—219 (1955 a).
- Baker, G., Australites from Harrow, Victoria. *Min. Mag.* **30**, 596—603 (1955 b).
- Baker, G., Nirranda strewnfield australites, southeast of Warrnambool, Western Victoria. *Mem. nat. Mus. Vict.* **20**, 59—172 (1956).
- Baker, G., The rôle of australites in aboriginal customs. *Mem. nat. Mus. Vict.* **22** (8), 1—26 (1957).
- Baker, G., The rôle of aerodynamical phenomena in shaping and sculpturing Australian tektites. *Amer. J. Sci.* **256**, 369—383 (1958).
- Baker, G., Tektites. *Mem. nat. Mus. Vict.* **23**, 5—313 (1959 a).
- Baker, G., Australites from Kanagulk, Telangatuk East and Toolondo, Western Victoria. *Mem. nat. Mus. Vict.* **24**, 69—89 (1959 b).
- Baker, G., Origin of tektites. *Nature* **185**, 291—294 (1960 a).
- Baker, G., Einige Erscheinungen des Ätzverhaltens der Australite. *Chem. d. Erde* **21**, 101—117 (1961).
- Baker, G., and Forster, H. C., The specific gravity relationships of australites. *Amer. J. Sci.* **241**, 377—406 (1943).

Anschrift des Verfassers: Dr. George Baker, c/o University of Melbourne, Parkville, Nr. 2, Victoria, Australia.

Kurze Originalmitteilungen

Über einen granatführenden Quarzporphyr aus dem Thüringer Wald

(Vorläufige Mitteilung)

Von **Klaus Keil**, Jena und **B. Jacobi**, Friedrichroda

Mit 1 Abbildung im Text

Das granatführende Gestein wurde im Herbst 1959 in einem neu angelegten, kleinen Steinbruch entdeckt. Es ist das erste dieser Art, das aus dem Thüringer Wald bekannt wurde.

Das Gestein ist ein Quarzporphyr der Gehrener Schichten des Rotliegenden vom Typus des Torstein- oder Haderholzporphyrs (Ph).

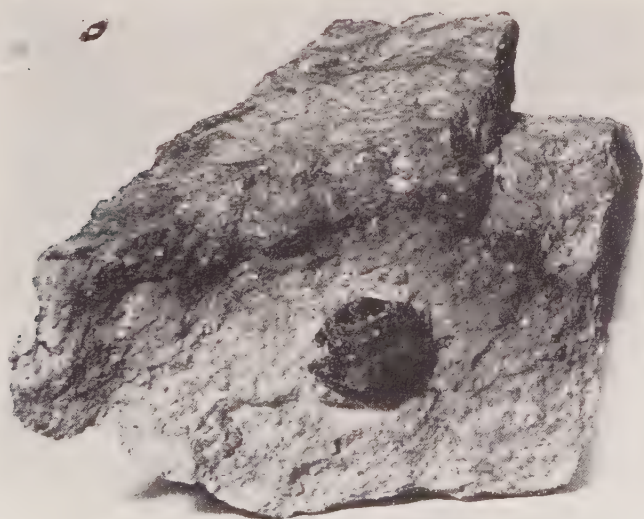


Abb. 1. Granat im Quarzporphyr.

Fundort: Steinbruch an der Waldschänke bei Friedrichroda. Natürliche Größe.

In dem Aufschluß ist es durch eine außerordentlich reiche Granatführung ausgezeichnet. Das Gestein ist fluidal texturiert, häufig vergünt, mürbe und zerfällt sehr leicht. Die Granate sind im frischen

Zustand tiefrot gefärbt. Häufig sind sie randlich oder vollständig umgewandelt und zersetzt. Das Gestein führt sehr reichlich idiomorphe Granatkristalle von über 1 cm Durchmesser, die größten erreichen 2 cm (Abb. 1).

Das Vorkommen liegt in unmittelbarer Nähe der Gastwirtschaft „Waldschänke“ an der Straße, die von Friedrichroda nach Pappenheim (früher Klein-Schmalkalden) führt. Von der Waldschänke geht ein Weg nach Osten, unmittelbar an diesem liegt das gut aufgeschlossene Vorkommen, etwa 50 m von der Waldschänke entfernt. Dort wurde für den Bau eines Stalles Gesteinsmaterial benötigt. Zu diesem Zweck legte man den kleinen Steinbruch an, der etwa 8 m breit und 12—15 m hoch und in dem das Gestein gut aufgeschlossen ist. Das Vorkommen dieses granatführenden Quarzporphyrs ist regional eng begrenzt. Nur in dem Gestein, das in dem kleinen Steinbruch ansteht, tritt der Granat in großen Kristallen in bemerkenswert großer Menge auf. Die Hänge neben dem Bruch sind vollständig verwachsen und mit Boden bedeckt. Außerdem stehen wenig weiter östlich schon Sedimente an.

Der gleiche Quarzporphyr tritt auch an der Straße Friedrichroda—Pappenheim in weniger verwachsenen Felsen auf. Aber nur auf deren Ostseite führt das Gestein noch sehr spärlich größere Granatkristalle.

Sowohl westlich wie südlich der Waldschänke tritt der Torsteinsporphyr in größeren Arealen auf, aber hier ist das Gestein frei von (makroskopisch) sichtbaren Granatkristallen. Dieser granatfreie Quarzporphyr ist besonders gut in einem südwestlich der Waldschänke, unmittelbar an der Straße liegenden Steinbruch aufgeschlossen. Dieses Gestein unterscheidet sich in bemerkenswerter Weise von dem granatführenden der Waldschänke. Es ist frischer und vor allem nicht von den vergrünten Zonen und Klüften durchzogen.

Allem Anschein nach ist also das Vorkommen dieses granatführenden Quarzporphyrs auf das Gebiet beschränkt, das etwa im Westen von der Landstraße Friedrichroda—Pappenheim, im Süden durch die Gastwirtschaft Waldschänke, im Osten und Norden durch die Sedimentgesteine begrenzt ist.

Das Gestein und die vorkommenden Mineralien (Granat, Quarzkristalle, chloritisches Material u. a.) werden im Mineralogischen Institut der Universität Jena mineralogisch und chemisch untersucht. Die vollständige Arbeit erscheint in einem späteren Heft der „Chemie der Erde“.

Anschrift der Verfasser: Klaus Keil, Mainz und B. Jacobi, Friedrichroda.

Buchbesprechungen

Grundriß der Mineralogie und Petrographie. Eine Einführung für Studierende und zum Selbstunterricht. Begründet von Gottlob Linck und Hermann Jung. Dritte, neubearbeitete Auflage von **Hermann Jung**. VEB Gustav Fischer Verlag Jena 1960. 415 Seiten, mit 399 Figuren im Text. Ganzleinen 23,30 DM.

Die Tatsache, daß das vorliegende Werk trotz der zum Teil ungewöhnlich heftigen Kritik von fachlicher Seite relativ rasch vergriffen war, so daß der Verlag es wagen konnte, eine neue Auflage herauszubringen, beweist, daß für ein Buch, welches Mineralogie und Petrographie in allgemeiner und spezieller Betrachtung behandelt, ein echtes Bedürfnis vorhanden ist.

Der Text ist nicht unbeträchtlich vermehrt, der Aufbau im großen und ganzen jedoch beibehalten worden. Wenn man bedenkt, daß die Kristallgittergeometrie immer stärker zur Grundlage der Physik der festen Materie wird, muß man es bedauern, daß die textliche Vermehrung nicht hauptsächlich diesem Abschnitt zugute gekommen ist. Selbst Äußerlichkeiten kommen dabei zu kurz. Die Herrmann-Mauguin'schen Symbole sind aus den wenigen Zeilen auf Seite 14 weder voll verständlich, noch in ihrer Tragweite erkennbar. Eine nicht zu übersehende Unkorrektheit ist die Formulierung des Rationalitätsgesetzes als „Gesetz von der Rationalität der Achsenabschnitte“ (Seite 18), wo es sich doch um die Rationalität der Parameter *koeffizienten* handelt. Dabei steht im gleichen Kapitel Seite 19 ganz richtig, „daß das Verhältnis $a:b:c$ im allgemeinen ein irrationales ist“. Die stereographische Projektion (Seite 25) ist viel zu kurz behandelt. Es sollte wenigstens eine Abbildung beigegeben werden, welche das mathematische Grundprinzip kurz erläutert. Der Zusammenhang zwischen Kristallmorphologie und Kristallstruktur ist nur locker, doch ist nicht zu verkennen, daß der Verfasser sich bemüht hat, ihn enger zu gestalten als in der früheren Auflage. In der speziellen Mineralogie ist von der Gitterlehre immer noch nur ein ganz geringer Gebrauch gemacht!

In der Petrographie sollten die Ausdrücke „Sekundäre Gesteine“ und „Schichtgesteine“ durch die Worte „Sedimente“ und „Absatzgesteine“ ersetzt werden. Der erstere Ausdruck ist in der Literatur kaum noch üblich, weil er allgemein als nicht konsequent empfunden wurde. Auch ein Orthometamorphit oder ein Diaphthorit könnten ja mit gleichem Recht als sekundär bezeichnet werden. Die Bezeichnung „Schichtgestein“ ist deshalb inkorrekt, weil Schichtung kein

durchgehendes Merkmal dieser Gesteinsgruppe ist. Der Verfasser gerät auf der gleichen Seite (349), wo er diesen Ausdruck als Überschrift wählt, mit demselben schon in Widerspruch, wenn er auf Gehängeschutt, Moränen, Geschiebelehm hinweist, die zweifellos Absatzgesteine sind, denen aber — wie ganz richtig gesagt wird — die Schichtung fehlt. Es stimmt jedoch nicht, wenn (Seite 352) gesagt wird, daß „alle Sandsteine geschichtet“ seien. Übrigens sind ihre Quarzkörner nicht immer gerundet (Seite 351).

Der Abschnitt über die Tone ist, wie der Verfasser auch im Vorwort hervorhebt, völlig neu geschrieben. Trotzdem bleibt vieles unklar. So wird z. B. der grundlegende Unterschied zwischen Ton und Kaolin, der ja gar kein Sediment ist, also auch gar nicht hierher gehört, nicht besprochen. Auch ist es irreführend zu sagen, „der Ton“ sei „der wichtigste Bestandteil des Ackerbodens“. Es müßte in diesem Zusammenhang heißen, „die Tonfraktion“. Bei der auch vom Verfasser mit Recht betonten großen Bedeutung der Tone als Rohstoffe ist es keine Pedanterie, wenn man auf volle Klarstellung dieser grundlegenden Begriffe dringt.

Trotz all dieser und anderer Mängel ist zu sagen, daß das Buch durch die Neubearbeitung sehr gewonnen hat. Der größte Teil der Mängel der letzten Auflage ist beseitigt. Die ausführliche Darstellung der Tonminerale, die kurze Besprechung der DTA-Analyse sowie vor allem die straffere und daher übersichtlichere Aufteilung des gesamten Stoffes lassen es zum Studium eher geeignet erscheinen, als dies bisher der Fall war.

Die Ausstattung des Buches durch den VEB Gustav Fischer Verlag Jena ist noch wesentlich besser als bei der letzten Auflage, so daß der etwas höhere Preis immer noch als relativ niedrig bezeichnet werden muß.

H. S c h u m a n n

European Organisation for Nuclear Research

Unter den europäischen Wissenschaftlern scheint ein ziemlich weit verbreitetes Interesse für die Phänomene der Atomspaltung und -zersplitterung und ihre Anwendung auf kosmische Strahlen vorhanden zu sein. Daher schlägt die Gruppe für Kernchemie und Kernspaltung bei der CERN und das Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg vor, eine Tagung für diese Fragen zu veranstalten.

Diese Tagung soll vom 26. bis 29. September 1961 bei der CERN in Genf abgehalten werden. Als Programm wird vorgeschlagen: A. Kernspaltung (Ergebnisse, Mechanismus). B. Kernzersplitterung (Ergebnisse, Mechanismus). C. Reaktionen, die als Strahlungsanzeiger benutzt werden. D. Rückstoßexperimente. E. Ergiebigkeitsbestimmungen (Aktivitätsbestimmung, Vorbereitung der Proben für Zählrohrmessung, Technik für niedrigen Untergrund). F. Chemische Methoden für das Studium von Kernreaktionen. G. Durch kosmische Strahlen erzeugte Isotope. H. Alter der Meteoriten. I. Andere Isotopenvariationen in Meteoriten. J. Tektite.

Wir lassen hiermit eine Einladung ergehen, an dieser Tagung teilzunehmen und zwanglose Mitteilungen über die oben angegebenen Tagungspunkte einzureichen. Wer an der Tagung interessiert ist, möchte dies umgehend Herrn G. Rudstam, CERN, Genf 23, Schweiz, mitteilen. Eine Zusammenfassung einer eventuellen Mitteilung müßte bis spätestens 15. August 1961 eingereicht werden.

Ein genaues Programm wird an die Teilnehmer Anfang September 1961 übersandt werden.

W. Gentner (Vorsitzender)
Max-Planck-Institut für Kernphysik
Heidelberg, Deutschland

G. Rudstam (Sekretär)
CERN, Genf 23, Schweiz

Zur Geochemie des Strontiums in den salinaren Zechsteinablagerungen der Staßfurt-Serie des Südharzbezirkes

Von **Albert Günter Herrmann**, Berlin

Mit 3 Abbildungen im Text

I n h a l t

1. Einleitung	138
2. In salinaren Ablagerungen vorkommende Strontium- und strontiumhaltige Mineralien	139
3. Untersuchungsmethodik	
3.1 Probenahme und Abtrennung des Anhydrits aus Salzgesteinen . . .	143
3.2 Analytische Bestimmungsmethoden	147
4. Tabellarische Zusammenstellung der Analysenwerte	
4.1 Erläuterungen zu den Tabellen 1 bis 13	148
4.2 Tabellen 1 bis 14	151
5. Ergebnisse über das Vorkommen und die Verteilung von Strontium in der Staßfurt-Serie des Südharzbezirkes	166
6. Geochemische und lagerstättengenetische Betrachtungen	
6.1 Über das Auftreten primärer Cölestinabscheidungen während der Eindunstung des Zechsteinmeeres	168
6.2 Sekundäre Cölestinbildung und die Entstehung von anhydritischem Hartsalz bei der Einwirkung CaCl_2 — SrCl_2 -haltiger Lösungen auf primären kieseritischen Carnallitit	172
6.3 Möglichkeiten einer sekundären Bildung von Cölestin im Staßfurt-Steinsalz des Südharzbezirkes	179
6.4 Geochemische Zusammenhänge zwischen den im Südharzbezirk auftretenden Salzlösungen verschiedener chemischer Zusammensetzung	180
6.5 Betrachtungen zur Entstehung der CaCl_2 — SrCl_2 -haltigen Umbildungslösungen	183
6.6 Die isomorph in Anhydrit eingebauten Strontiumgehalte und das Problem der Gips-Anhydrit-Metamorphose	185
7. Zusammenfassung	188
Literatur	191

1. Einleitung

Hauptbestandteile der Mineralien salinarer Ablagerungen sind jeweils zwei Elemente der Alkali- und Erdalkaligruppe, nämlich Na und K sowie Mg und Ca in Verbindung mit den Anionen Cl' und SO_4'' . Außer Fr und Be lassen sich die übrigen Elemente der beiden Gruppen — Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Ra — ebenfalls in Salzlagerstätten bzw. Salzlösungen nachweisen, allerdings nur in kleinen und kleinsten Konzentrationen. Von diesen sechs Spurenelementen steht das Strontium mengenmäßig an erster Stelle und bildet auch selbständige Mineralien, während die übrigen vorwiegend isomorph in andere Mineralien eingebaut, sorptiv gebunden oder in sogenannten Laugen gelöst sind.

Bei der Erörterung salzlagerstättenkundlicher Fragen macht sich immer wieder das Fehlen genauer Unterlagen über das Vorkommen und insbesondere die Verteilung des Strontiums innerhalb salinarer Zyklen bemerkbar. Die bisher veröffentlichten Angaben geben zwar wertvolle Hinweise hinsichtlich des Auftretens von Strontium in Salzlagerstätten sowie seine Bedeutung für lagerstättengenetische Überlegungen, vermitteln jedoch noch kein zusammenhängendes Bild über die Geochemie dieses Elementes in salinaren Ablagerungen. Mit der vorliegenden Arbeit wird daher versucht, das Vorkommen von Strontium zunächst im Bereich eines salinaren Zyklus unter genetischen Gesichtspunkten zu verfolgen. Die Untersuchungen beziehen sich fast ausschließlich auf die Staßfurt-Serie des Südharzbezirkes, weil hier vom Liegenden bis zum Hangenden des gesamten Staßfurt-Zyklus das wichtigste Calcium-Mineral, der Anhydrit, entweder gesteinsbildend oder in Paragenese mit anderen Mineralien auftritt und somit die Möglichkeit bestand, die Beziehungen zwischen Strontium und Calcium von den Dolomit- bis einschließlich den Kalisalzausscheidungen zu studieren.

Die ersten Beobachtungen über das Vorkommen von Strontium als Cölestin in deutschen Kalisalzlagerstätten stammen von Naupert und Wense (40), Bücking (21) sowie Mügge (39), während Rogers (45) Strontiumsulfat in Paragenese mit Anhydrit aus den Salzlagerstätten von Mittel-Kansas beschreibt. In seiner grundlegenden Arbeit über die Geochemie des Strontiums bringt Noll (41) erstmalig Angaben über die Verteilungsweise von Strontium in den Mineralien der Zechsteinlagerstätten. Er untersuchte ein Profil des Berlepsch-Schachtes bei Staßfurt und kam zu der Feststellung, daß sich Strontium zum größten Teil mit Anhydrit ($0,58\%$ Sr) und Polyhalit ($0,10\%$ Sr) abscheidet, während die in Kalisalzen (Carnallit = $1,7 \cdot 10^{-4}\%$ Sr, Sylvit = $1,7 \cdot 10^{-5}\%$ Sr) auftretenden Strontiumgehalte sehr klein sind.

Untersuchungen über die Verteilung von Strontium, Bor und Brom in den verschiedenen Ablagerungen eines Salzzykus sind weiterhin von Strachow und Borneman-Starynkewitsch (49) an

Kungurablagerungen im Gebiet des Vorurals (Baschkirien) durchgeführt worden. Hierbei zeigte sich, daß die Strontium-Konzentration in sulfathaltigen Dolomiten am größten ist, weniger stark in Anhydriten und terrigenen Gesteinen, während Salzminerale fast überhaupt kein Strontium enthalten. Die Hauptmenge des in den Kungurablagerungen vorkommenden Strontiums ist als Cölestin fixiert.

Einen weiteren Beitrag zur Geochemie des Strontiums in salinaren Ablagerungen liefern die Arbeiten von Braitsch (19) über die Verteilung von Strontium im Staßfurt-Steinsalz und Flöz Staßfurt (in Hartsalzausbildung) im Bereich des Kaliwerkes Königshall-Hindenburg. Es wird festgestellt, daß die Strontiumwerte entsprechend den Änderungen der Calcium-Konzentration variieren, wobei in den Hangenden Teilen des Staßfurt-Steinsalzes die höchsten Strontiumgehalte (Absolutgehalte) festgestellt wurden. Ein Teil dieses Strontiums ist isomorph in Anhydrit eingebaut, während der Rest überwiegend als Cölestin vorliegt.

Jung und K n i e t z s c h k e (35) bestimmten in einigen Werra-Anhydrit-Profilen aus dem südöstlichen Harzvorland neben anderen Spurenelementen auch das Strontium mit der Absicht, eventuell bestehende Zusammenhänge zwischen der von Jung (33) (34) ausgearbeiteten Feinstratigraphie der Werraanhydrite und der Strontium-Konzentration festzustellen. Nach den bisher erzielten Ergebnissen scheint jedoch das Element Strontium für geochemische Horizontierungen im Werraanhydrit wenig geeignet zu sein.

Schließlich sind an dieser Stelle noch einige weitere Arbeiten zu erwähnen, die das Vorkommen von Cölestin in anhydritischen und dolomitischen Gesteinen beschreiben. Es handelt sich einmal um die von Arsenew und Netschaewa (6) untersuchten unterpaläozoischen Ablagerungen im Wiljaja-Becken sowie die von Anastasewa (1) (2) beschriebenen oberjurassischen Dolomite und Anhydrit-Gips-Gesteine im südwestlichen Teil der russischen Plattform und aus dem Raum Lwow-Wolynsk. Leider fehlen in allen drei Arbeiten quantitative Angaben über die Höhe des Strontium- bzw. Strontiumsulfat-Gehaltes, so daß sie für geochemische Betrachtungen nur begrenzt verwertbar sind.

2. In salinaren Ablagerungen vorkommende Strontium- und strontiumhaltige Mineralien

Das Element Strontium ist in vielen Salzablagerungen nicht ausgesprochen dispers verteilt, sondern bildet einmal Anreicherungen in Form selbständiger Strontiumminerale und nimmt weiterhin bevorzugt Gitterplätze von Calcium in Anhydrit und Polyhalit ein. In Anbetracht der Bedeutung jedes einzelnen Strontium- bzw. strontiumhaltigen Minerals für geochemische Erörterungen wird nachfolgend eine

kurze Zusammenstellung sämtlicher bisher bekannten Strontiumträger in salinaren Ablagerungen gegeben, wobei außer Literaturangaben auch ein Teil der in den folgenden Abschnitten ausführlich besprochenen eigenen Untersuchungsergebnisse bereits hier mit angeführt wird. Unter „strontiumhaltige Mineralien“ werden die Mineralien zusammengefaßt, in deren Gitter Strontium isomorph eingebaut ist.

Strontiummineralien

1. Cölestin

Cölestin ist das am häufigsten in Salzablagerungen vorkommende Strontiummineral. Naupert und Wense wiesen es als erste im Kainit- und Carnallitgestein von Westeregeln nach, während Bücking dieses Vorkommen später eingehend beschrieb. Danach handelte es sich um bis zu 8 mm lange, durch Eisen gelb oder rötlich gefärbte Kristalle. Bemerkenswert ist die Feststellung von Bücking, daß der Cölestin von Westeregeln deutlich calciumhaltig ist. Weitere Cölestinfunde machte Mügge (39) in den Rückständen des roten Carnallitits aus dem Berlepsch-Schacht. Die Kriställchen waren hier wesentlich kleiner ($0,02 : 0,01 : 0,005$ mm) als die von Westeregeln.

Im Staßfurt-Steinsalz und Flöz Staßfurt wurde Cölestin von Braitsch (19) in Königshall-Hindenburg und vom Verfasser im Südharzbezirk mikroskopisch einwandfrei nachgewiesen. Die in den Proben aus dem Südharzbezirk beobachteten Cölestinkristalle sind in Form und Größe recht unterschiedlich. Neben rundlichen Körnern treten auch prismatische Kriställchen auf, deren Durchmesser bzw. Länge zwischen $< 0,03$ und $> 0,1$ mm schwankt.

Bemerkenswert ist, daß Cölestin in den mitteldeutschen Zechsteinlagerstätten bisher nur in den Steinsalz- und Kalisalzablagerungen nachgewiesen wurde, dagegen nicht in den untersuchten Dolomit- und Anhydritablagerungen (Hauptdolomit und Basalanhydrit im Südharz, Werraanhydrit im südöstlichen Harzvorland). Im Gegensatz hierzu stehen die vielen Beobachtungen über das Vorkommen von Cölestin in dolomitisch-anhydritischen Ablagerungen, z. B. bei Rogers (45), Strachow und Borneman - Starynkewitsch (49), Arsenew und Netschaewa (6), Anastasewa (1) (2). Cölestin kann demnach in sämtlichen Sedimenten eines salinaren Zyklus auftreten, wobei allerdings bisher noch niemals eine gleichzeitige Anreicherung dieses Strontiumminerals in den Dolomit-Anhydrit- und Steinsalz-Kalisalz-Sedimenten eines Salzzyklus gefunden worden ist.

2. Strontiohilgardit

In einer Hartsalzprobe aus dem Flöz Staßfurt des Kaliwerkes Königshall-Hindenburg fand Braitsch (16) bei der Untersuchung

des wasserunlöslichen Rückstandes ein neues Mineral der Hilgarditgruppe, den Strontiohilgardit $(\text{Ca}, \text{Sr})_2 [\text{B}_3\text{O}_8(\text{OH})_2\text{Cl}]$. Außer diesem Mineral befanden sich in dem wasserunlöslichen Rückstand unter anderem noch Anhydrit, Cölestin und Fe-Borazit. Die Kriställchen werden allseitig von Kristallflächen begrenzt und besitzen eine Länge von 0,5 — maximal 2 mm, eine Breite von 0,25 — maximal 1 mm und eine Dicke von 0,1—0,5 mm.

3. Strontioginorit

Ein weiteres Strontium-Bor-Mineral entdeckte Braitsch (18) im mittleren Teil des Staßfurt-Steinsalzes von Königshall-Hindenburg. Es handelt sich hierbei um gut ausgebildete Strontioginorit-Kristalle, die bis zu 3 mm lang, 1 mm breit und $\frac{1}{2}$ mm dick sein können. Die chemische Formel des Minerals ist $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Sr} : \text{Ca} \sim 1,3 : 0,7$.

4. Veatchit

Aus dem Staßfurt-Steinsalz von Königshall-Hindenburg (1,5—4 m unter dem Flöz Staßfurt) isolierte Braitsch (17) mehrere Körner eines Strontium-Bor-Minerals, das sich als eine neue Veatchit-Varietät erwies. Die wahrscheinliche Elementarzelle dieses p-Veatchits wird von Braitsch mit $4[(\text{Sr}, \text{Ca})\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ angegeben. Den von Stewart, Chalmers und Phillips (47) in den permischen Salinarablagerungen von Yorkshire gefundenen Veatchit identifizierten kürzlich Beevers und Stewart (10) ebenfalls als p-Veatchit.

Strontiumhaltige Mineralien

1. Anhydrit

Der Anhydrit ist das wichtigste strontiumhaltige Mineral in salinaren Ablagerungen. Es gibt keinen Anhydrit, der nicht geringe Mengen Strontium isomorph eingebaut enthält. Ausschlaggebend hierfür sind die Isomorphiebeziehungen zwischen Calcium und Strontium, die bereits von Noll (41) ausführlich diskutiert wurden. Eine Gegenüberstellung der Ionenradien von Ca^{++} (1,06) und Sr^{++} (1,27) zeigt, daß die Differenz zwischen beiden etwa 20% beträgt. Vom Standpunkt der Ionenradien-Differenz ist also nicht mit sehr günstigen Mischkristall-Bedingungen zu rechnen. Noll weist darauf hin, daß die Vertretung von Strontium- und Calcium-Ionen vorwiegend nur bei Mineralien möglich ist, die eine genügend große Gitteraufweitung zulassen. Noll fand im Gips weniger Strontium als im Anhydrit, was möglicherweise auf eine größere Gitteraufweitung des Anhydrits im Vergleich zum Gips zurückzuführen ist. Allerdings müßte an Hand eines umfangreichen

Probematerials nochmals untersucht werden, ob Gips tatsächlich nur Strontium in der von Noll angegebenen Variationsbreite aufnimmt. Ein Vergleich der Sr:Ca-Quotienten in Tab. 11 zeigt, daß auf Grund der Analyse eines cölestinfreien Indersee-Gipses wahrscheinlich doch mehr Strontium in das Gipsgitter eingehen kann, als bisher angenommen wurde.

Welchen großen Einfluß die Temperatur auf die Mischkristallbildung ausübt, beweisen die thermischen Untersuchungen — ergänzt durch Dichtebestimmungen — von Grahmann (26) am System CaSO_4 — SrSO_4 . Aus Schmelzen bilden die beiden Verbindungen eine kontinuierliche Mischkristallreihe (α -Modifikation) mit wahrscheinlich monokliner Struktur. Durch Abkühlung entstehen unter partieller Entmischung die β -Modifikationen.

Bei 1006° C (eutektische Temperatur) existieren Mischkristalle mit der Zusammensetzung 55 Mol. $\%$ SrSO_4 (bzw. 62,26 Gew. $\%$ SrSO_4) und 83 Mol. $\%$ SrSO_4 (bzw. 86,42 Gew. $\%$ SrSO_4) nebeneinander, bei Zimmertemperatur solche mit 42 Mol. $\%$ SrSO_4 (bzw. 49,44 Gew. $\%$ SrSO_4) auf der CaSO_4 -Seite und 12 Mol. $\%$ CaSO_4 (bzw. 9,16 Gew. $\%$ CaSO_4) auf der SrSO_4 -Seite.

In den aus salinaren Ablagerungen stammenden Anhydriten ließen sich bisher keine größeren Strontiumgehalte nachweisen. Nach Braitsch (19) sind im Anhydrit aus dem Staßfurt-Steinsalz und dem Kaliflöz Staßfurt von Königshall-Hindenburg nur $\leq 0,25\%$ Sr isomorph eingebaut. Röntgenographische Messungen nach einer von Bunge und Herrmann (20) angegebenen Methode an über 100 Anhydritproben aus verschiedenen Horizonten der Staßfurt-Serie des Südharzbezirkes bestätigen mit $0,21\%$ Sr (Durchschnittswert aus allen Messungen) diesen Wert. Das Auftreten von Cölestin neben Anhydrit steht nicht im Zusammenhang mit einem wesentlich verstärkten Einbau von Strontium in Anhydrit.

2. Dolomit

Der durchschnittliche Strontiumgehalt des Hauptdolomits aus dem Südharzbezirk liegt mit $0,033\%$ Sr etwa eine Zehnerpotenz unter dem entsprechenden Wert des Basalanhydrits mit $0,15\%$ Sr. Cölestin ließ sich im Hauptdolomit nicht nachweisen. Noch geringer sind die Strontium-Konzentrationen in den von Noll untersuchten Dolomitproben aus Mendola und Pöbneck.

Vielfach enthalten die salinaren Dolomitablagerungen auch noch etwas Calciumsulfat, wie z. B. der Hauptdolomit. Es ist daher wahrscheinlich, daß ein Teil des in diesen Dolomiten nachgewiesenen Strontiums nicht im Karbonat, sondern im CaSO_4 eingebaut ist, zumal das Anhydritgitter offensichtlich eine größere Aufweitung zuläßt als

der Dolomit. Nach den bisherigen Ergebnissen sind die Dolomite in den mitteldeutschen Zechsteinablagerungen als strontiumarm zu bezeichnen.

3. Polyhalit

Ein von Noll untersuchter Polyhalit aus Staßfurt enthielt 0,10% Sr, während in zwei Proben aus Volkenroda vom Verfasser 0,71 bzw. 0,40% Sr und in einem Polyhalit aus Bartensleben 0,16% Sr nachgewiesen wurden. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, bei der Untersuchung polyhalithaltiger Salzablagerungen den Strontiumgehalt dieses Minerals bei geochemischen Erörterungen unbedingt mit zu berücksichtigen.

Hinsichtlich des Einbaus von Sr in den Polyhalit ist zu überlegen, ob es im Gitter K oder Ca ersetzt. Auf Grund der ähnlichen Ionenradien von K mit 1,33 Å und Sr wäre es denkbar, daß sich beide Ionen substituieren. Allerdings besteht in dieser Verbindung keine Möglichkeit, die überschüssige positive Ladung in ähnlicher Weise zu neutralisieren wie beispielsweise bei komplizierten Kalium-Silikaten. Wahrscheinlicher ist daher eine Ca-Sr-Substitution im CaSO_4 des Polyhalits.

Von den weiteren in Salzlagerstätten vorkommenden Mineralien ist weder beim Halit, Sylvin, Carnallit, Kieserit und Langbeinit aus naheliegenden kristallchemischen Gründen ein Einbau von Strontium zu erwarten. Noll fand daher auch weder im Sylvin noch im Carnallit nennenswerte Strontiumgehalte.

Zu erwähnen bleibt schließlich noch eine eventuelle Sorption von Strontium in den sogenannten Salztonen. Da dieselben jedoch fast immer Anhydrit (Strontiumträger!) enthalten und das Vorkommen kleiner Cölestinmengen nicht ausgeschlossen ist, lassen sich über die Sorption von Strontium durch Salztone vorerst weder qualitative noch quantitative Aussagen machen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in salinaren Ablagerungen die Mineralien Cölestin, Anhydrit und in begrenztem Umfang auch der Polyhalit die geochemisch wichtigsten Strontiumträger sind.

3. Untersuchungsmethodik

3.1 Probenahme und Abtrennung des Anhydrits aus Salzgesteinen

Probenahme:

Die Entnahme des Untersuchungsmaterials aus bergmännisch aufgeschlossenen Lagerstättenteilen und aus Bohrkernen erfolgte in Form von Handstücken. Diese Art der Probenahme ermöglichte eine entsprechende Berücksichtigung stratigraphischer, petrographischer und lagerstättenkundlicher Gesichtspunkte bei der Durchführung der vor-

liegenden Untersuchungen. Da in keinem Fall die Eignung des Strontiums als Horizontierungsmerkmal innerhalb einzelner Schichten untersucht werden sollte, entfiel die Analysierung von Schlitz- bzw. Durchschnittsproben. Der Transport der Proben erfolgte in Kunststoffbeuteln. Die analysierten Salzlösungen bzw. Laugen¹⁾ und Erdölwässer wurden in Polyäthylflaschen aufbewahrt.

Das bearbeitete Untersuchungsmaterial umfaßt 160 Proben (Salzgesteine, Laugen und Erdölwässer). Ein Teil davon ist bereits vor einigen Jahren vom Verfasser auf Metallspurenelemente untersucht worden (27). Hierzu gehören die Proben aus dem Staßfurt-Steinsalz des Südharz- und Magdeburg-Halberstädter Bezirkes sowie einigen Unstrutbankprofilen der Liegendgruppe des Staßfurt-Flözes im Südharz. Die restlichen Proben entfallen größtenteils auf neuere geologische Untersuchungsbohrungen.

Die folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über Lage und Bezeichnung der Probenahmepunkte.

Zechstein 2²⁾

Hauptdolomit (Ca 2)

Kaliwerk Volkenroda (Hauptstrecke)

Übertagebohrung Urbach

Übertagebohrung Kirchheilingen I

Basalanhydrit (A 2)

Kaliwerk Volkenroda (A 2-Strecke und Hauptstrecke)

Kaliwerk Bleicherode (Förderstrecke G)

Übertagebohrung Urbach

Übertagebohrung Kirchheilingen I

Staßfurt-Steinsalz (Na 2)

Südharzbezirk

Kaliwerk „Glückauf“ Sondershausen. Strecke 16, Horizontalprofil durch eine Stauchungszone. Im Hangenden ist das Kalilager als Hartsalz ausgebildet.

¹⁾ Die für Salzlösungen verschiedenster Zusammensetzung und Konzentration häufig verwendete Bezeichnung „Laugen“ wurde in der vorliegenden Arbeit weitgehend durch den physikalisch-chemisch richtigeren Begriff „Lösungen“ ersetzt. Dagegen ist das im Salzbergbau gebräuchliche Wort „Laugen“ zur Kennzeichnung der in Lagerstätten austretenden und im Fabrikbetrieb anfallenden Salzlösungen nach Möglichkeit beibehalten worden.

²⁾ Gliederung des Zechsteins nach Richter-Bernburg (44).

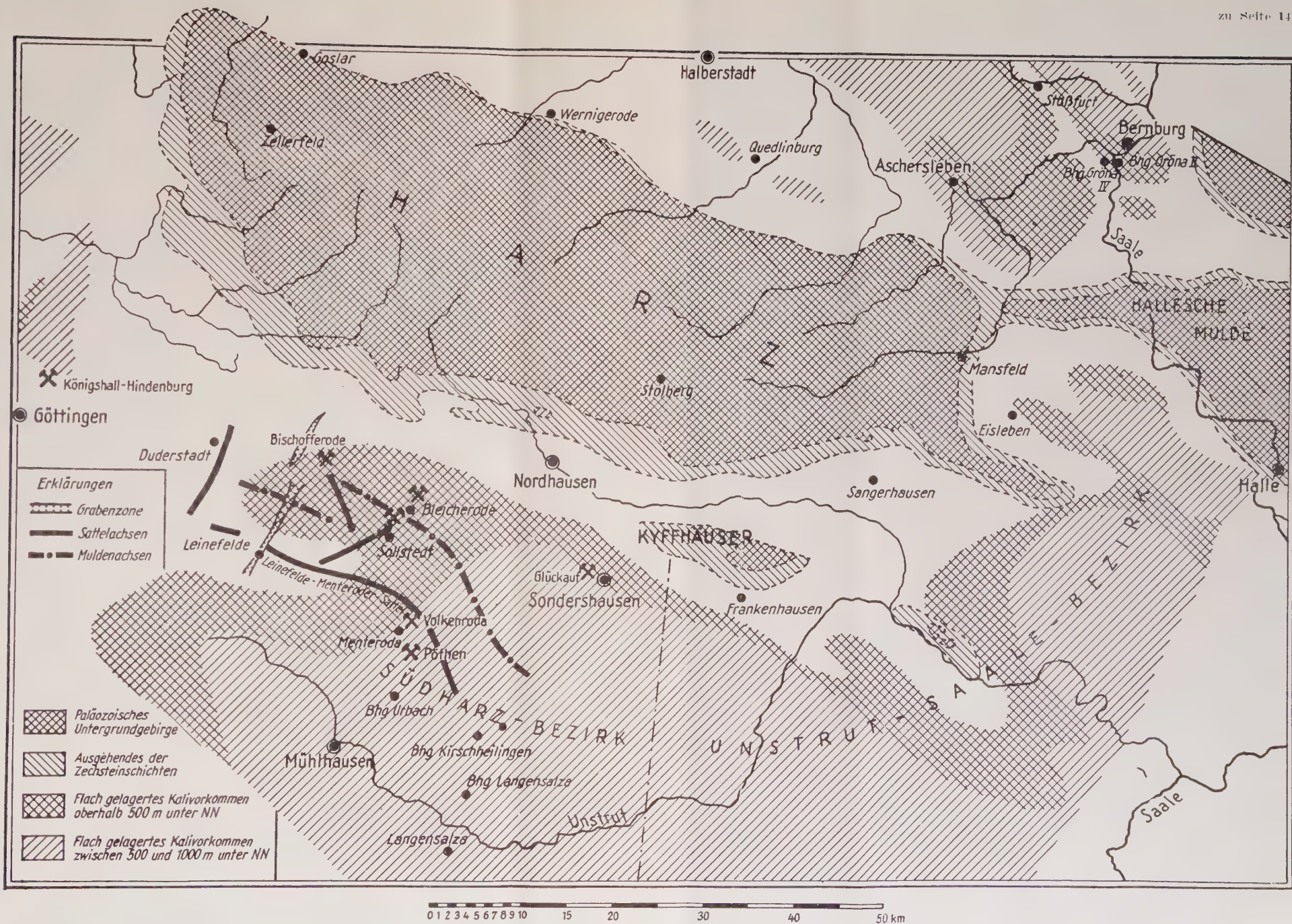


Abb. 1. Südharz-Kalialzbezirk (nach Dietz und Fulda) mit den eingezeichneten Probenahmeorten.

Kaliwerk Sollstedt-Craja. Hauptförderstrecke 2 nach Westen. Horizontalprofil.

Magdeburg-Halberstädter Bezirk

Übertagebohrung Gröna II/1955

Übertagebohrung Gröna IV/1956, südlich Aderstedt.

Kaliflöz Staßfurt (K 2)

Unstrutbänke

Kaliwerk „Glückauf“ Sondershausen

3.—10. Unstrutbank. Strecke H nach Südosten vor der 1000 m Teilstrecke, Revier IV. In Lit. (27) als Profil IV bezeichnet.

7.—10. Unstrutbank. 1. Parallele westlich der 750 m Teilstrecke, Revier III. In Lit. (27) als Profil III bezeichnet.

6.—10. Unstrutbank. 1. nördliche Parallele nach Westen. Aus der 2. westlichen Abteilungsstrecke nach Südwesten. Schacht VI.

Kaliwerk Sollstedt-Craja

1.—10. Unstrutbank. B-Strecke und Strecke 104 nach Norden von B-Strecke.

5.—10. Unstrutbank. Verbindungsstrecke nach Craja an der Hauptförderstrecke 2 nach Osten.

Kaliwerk Bleicherode

1.—9. Unstrutbank. Verbindungsstrecke von I- zur L-Strecke und 7. Querschlag. In Lit. (27) als Profil I bezeichnet.

Carnallitit

Kaliwerk „Glückauf“ Sondershausen

Zwischenmittel zwischen 8.—9. Unstrutbank. 1. Parallele östlich der 750 m Teilstrecke. Revier III. Anhydritischer Carnallitit.

Zwischenmittel zwischen 7.—10. Unstrutbank. 1. Parallele westlich der 750 m Teilstrecke. Revier III. In Lit. (27) als Profil III bezeichnet. Geschichteter kieseritischer Carnallitit.

Hartsalz

Kaliwerk „Glückauf“ Sondershausen

Zwischenmittel zwischen 6.—10. Unstrutbank. 1. nördliche Parallele nach Westen. Aus der 2. westlichen Abteilungsstrecke nach Südwesten. Schacht VI.

Kaliwerk Bischofferode

Hartsalz aus der Hangendgruppe des Kalilagers. 10. östliche Teilstrecke. 120 m nördlich Strecke A.

Kaliwerk Volkenroda

120 m nach Nordosten auf der A 2-Strecke von der Hauptförderstrecke aus gerechnet. Liegendgruppe des Kalilagers.

Vertaubungszonen (Anhydrit-Halit)**Kaliwerk Sollstedt-Craja**

Zwischenmittel zwischen 5.—10. Unstrutbank. Anhydrit-Halit bzw. stark verunreinigtes Hartsalz. Verbindungsstrecke nach Craja an der Hauptförderstrecke 2 nach Osten.

Kaliwerk Bischofferode

Proben aus einer Gasrachel. Abbaustrecke 96, 10 m nördlich der F-Strecke. Liegendgruppe des Kalilagers. Roter Anhydrit. 8. westliche Abbaustrecke nach Süden.

Rezenter Gips¹⁾

Indersee. Probenahme am 26. 7. 1954. Gips mit Halit verwachsen.

Laugen aus den Kaliwerken**Kaliwerk Bischofferode**

Stark NaCl-haltige Laugen. Nr. I und II.

Kluftlauge

Löselauge aus der Kalifabrik

Kaliwerk Sollstedt-Craja

CaCl₂-haltige Laugen. Nr. III und IV.

Erdölwässer aus dem Südharzbezirk

Übertagebohrung Langensalza	} Beide Wasserproben stammen aus dem Hauptdolomit.
Übertagebohrung Kirchheilingen II	

Zur besseren Orientierung über die Lage der Probenahmepunkte im Südharzgebiet ist in Abb. 1 die Lage der Bohrungen Urbach, Kirchheilingen I und II sowie Langensalza neben den Kaliwerken Volkenroda, Bischofferode, Sollstedt-Craja, Bleicherode und Sondershausen eingetragen.

Abtrennung des Anhydrits aus Salzgesteinen:

Die Hauptdolomit- und Basalanhydritproben wurden nach vorhergehender Zerkleinerung im Achatmörser direkt analysiert. Bei dem

¹⁾ Das Untersuchungsmaterial stellte freundlicherweise das Institut für Halurgie in Leningrad zur Verfügung.

aus Steinsalz- und Kalisalzhorizonten entnommenen Untersuchungsmaterial war dagegen der Anhydrit größtenteils mit Halit \pm Sylvinit oder Carnallit verwachsen. Für die Durchführung der Strontiumbestimmungen in diesen Proben mußte der Anhydrit von den Begleitmineralien abgetrennt werden. Da es sich bei den Proben ausschließlich um Handstücke handelte, entfiel von vornherein eine analytische Bestimmung sämtlicher an der Zusammensetzung des Gesteins beteiligten Mineralien. Einmal hätten die Resultate in keinem Fall Durchschnittswerten entsprochen, zum anderen interessierte für die hier behandelten Probleme neben dem Vorkommen von Cölestin und dem in Anhydrit isomorph eingebauten Strontium besonders der bereits von Turekian und Kulp (50) angewendete Quotient $\frac{\% \text{ Sr}}{\% \text{ Ca}} \times 10^3$. Zur

Bestimmung des Sr Ca-Verhältnisses genügt es, lediglich den CaSO_4 - und SrSO_4 -Anteil der Salzproben zu untersuchen. Wenn die Substanz nur aus $\text{CaSO}_4 \pm \text{SrSO}_4$ und etwas Rückstand besteht, läßt sich aus einer einfachen flammenspektrographischen Strontiumbestimmung unter Berücksichtigung des Rückstandes sowie eines evtl. Karbonatanteils rechnerisch der benötigte Calciumwert ermitteln. Für die Isolierung des CaSO_4 - und SrSO_4 -Anteils von den Alkali- und Erdalkalichloriden kam eine gravimetrische Trennung mittels Schwereflüssigkeiten nicht in Betracht, da das Probegut zur Gewinnung sauberer Mineralfraktionen auf einen Korndurchmesser $< 0,10 \text{ mm}$ hätte zerkleinert werden müssen. Bei diesen Korngrößen ist jedoch eine Anwendung der Phasenanalyse zur Isolierung bestimmter Salzmineralien kaum noch möglich. Für die vorliegenden Untersuchungen erwies sich die Abtrennung des Anhydrits durch Auflösen der Alkalihalogenide in einem bereits von Noll vorgeschlagenen Alkohol-Wasser-Gemisch als zweckmäßig. Es wurden möglichst anhydritreiche Probestücke ausgewählt, dieselben zerkleinert und dann mit möglichst wenig Alkohol-Wasser-Gemisch das $\text{NaCl} \pm \text{KCl}$ oder $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ aufgelöst.

3.2 Analytische Bestimmungsmethoden

Die Bestimmung einiger Elemente erfolgte nach bekannten Verfahren, so daß hier nur die angewendeten Methoden genannt werden sollen.

Magnesium wurde als Magnesiumpyrophosphat bestimmt, Calcium als Calciumoxyd, Natrium als Natriumuranylacetat oder errechnet, Kalium als Kaliumperchlorat, Sulfat als Bariumsulfat und Chlor nach Mohr als Silberchromat. Der quantitative Nachweis des Strontiums erfolgte mittels einer flammenspektrographischen Methode, die bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben wurde (29). Ebenfalls flammenspektrographisch wurden die Elemente Lithium (Linie $6707,84 \text{ \AA}$)

und Rubidium (Linie 7947,60 Å) unter Verwendung des Zeiss-Dreiprismenspektrographen bestimmt.

Die Bestimmung des CO_2 -Gehaltes im dolomitisch-anhydritischen Untersuchungsmaterial erfolgte in Anlehnung an ein von Blank und Kelly (11) angegebenes gravimetrisches Verfahren. Abb. 2 zeigt die verwendete Apparatur in schematischer Darstellung. In den Zersetzungskolben werden 1 g des anhydritischen bzw. 0,5 g des dolomitischen Probematerials gegeben, mit 20 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure 30 Minuten unter Erhitzen zersetzt und anschließend 10 Minuten abgekühlt. Während dieser Zeit wird ein von CO_2 mittels Kalilauge und Natronkalk befreiter Luftstrom (Druckluft) durch die Apparatur geleitet. Das im Zersetzungskolben freigewordene CO_2 wird in einer mit Natronasbest gefüllten Patrone aufgefangen und durch Wägung bestimmt. Die Auswaage soll möglichst zehn oder mehr Milligramm betragen. Entsprechend ist die Einwaage zu bemessen. Der Analysenfehler kann bis $\pm 5\%$ des vorhandenen Kohlendioxyds betragen, ein für die vorliegenden Untersuchungen tragbarer Wert. Doppelbestimmungen wurden von jeder Probe angefertigt.

Zur Bestimmung des unlöslichen Rückstandes wurde der beim Lösen des Probematerials für die Strontiumbestimmungen in 6,1%iger HCl verbleibende Rückstand auf einer G 4-Fritte abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen, bei 110°C getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen.

Das in Anhydrit isomorph eingebaute Strontium wurde nach einem von Bunge und Herrmann (20) angegebenen röntgenographischen Verfahren durch Messung von Linienverschiebungen bestimmt.

4. Tabellarische Zusammenstellung der Analysenwerte

4.1 Erläuterungen zu den Tabellen 1—13

In den Tabellen 1 und 2 sind die Strontiumgehalte der untersuchten Hauptdolomit- und Basalanhydritproben zusammengestellt, wobei hier die Prozentangaben den Absolutgehalten an Sr, CaSO_4 usw. entsprechen. Die Tabellen 3—12 enthalten dagegen ausschließlich Angaben über das Verhältnis $\frac{\% \text{ Sr}}{\% \text{ Ca}} \times 10^3$ in den Steinsalz- und Kalisalzablagerungen und kein Zahlenmaterial über das Verhältnis Sr zur Gesamtprobe. Die Werte in den Spalten $\% \text{ Sr}$ und $\% \text{ SrSO}_4$ beziehen sich auf den Gesamtstrontiumgehalt (SrSO_4 als Cölestin vorliegend und isomorph in Anhydrit eingebautes Sr) in den Löserückständen und dienten ausschließlich zur Berechnung des Quotienten. Die Bestimmung des Absolutgehaltes an Sr für die Proben aus dem Staßfurt-Steinsalz und dem Kalilager erschien einmal nicht sinnvoll in Anbetracht

der auf Seite 147 genannten methodischen Gründe, zum anderen aus Erwägungen über die sehr begrenzten Auswertemöglichkeiten des Verhältnisses Sr zur Gesamtsubstanz bei lagerstättengenetischen Betrachtungen. Noll machte darauf aufmerksam, daß Gesetzmäßigkeiten in der Verteilung des Strontiums durch das Verhältnis Sr : Ca viel deutlicher zum Ausdruck gebracht werden als durch die Beziehung Sr : Gesamtsubstanz. Dasselbe gilt sinngemäß auch für das Vorkommen von Strontium in salinaren Ablagerungen.

In das Verhältnis $\frac{\% \text{ Sr}}{\% \text{ Ca}} \times 10^3$ ist der Gesamtstrontiumgehalt des Löserückstandes eingesetzt worden. Der Calciumwert für die Tabellen 2—7 und 9—11 ist rechnerisch in folgender Weise ermittelt worden. Von 100 g Löserückstand mit bekannter Mineralzusammensetzung wurden die Prozentwerte SrSO_4 , MgCO_3 (bzw. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ bei Tabelle 2) und Rückstand abgezogen, der Rest gleich CaSO_4 gesetzt und auf Ca umgerechnet. Die in den Proben aus dem Staßfurt-Steinsalz und dem Kalilager enthaltenen geringen Karbonatmengen wurden auf MgCO_3 bezogen in Anlehnung an die von Braitsch (15) und Hoffmann (31) gemachten Beobachtungen über das Auftreten von Magnesit in Salzlückständen. Da die CO_2 - und Rückstandswerte nur zur Berechnung des Calciums dienten, wurden sie in den Tabellen 2—10 nicht mit aufgeführt. Ausgenommen hiervon sind die Tabellen 1 und 11.

In Tabelle 13 sind zum Vergleich die Absolutgehalte an Strontium für die verschiedenen Gesteine zusammengestellt, wobei die CaSO_4 -Gehalte für das Staßfurt-Steinsalz und das Kalilager Durchschnittswerte darstellen, die allerdings geringfügigen Abweichungen unterliegen können.

In der Spalte „% Sr isomorph in Anhydrit“ sind Angaben über die Höhe der isomorph in Anhydrit eingebauten Strontiummengen enthalten. Proben, bei denen das gesamte Strontium isomorph in Anhydrit eingebaut ist, zeigen oft kleine Unterschiede zwischen den flammenspektrographisch und röntgenographisch ermittelten Strontiumgehalten. Diese Differenzen sind auf methodisch bedingte Fehler zurückzuführen.

In den Tabellen verwendete Abkürzungen:

— = unter der Nachweisgrenze des angewendeten Verfahrens

n.b. = nicht bestimmt

Hgd. = Hangendes

Lgd. = Liegendes

Bhg. = Bohrung

Tabelle I
Hauptdolomit-Proben aus den Übertagebohrungen Urbach und Kirchheilingen I sowie dem Kaliwerk Volkenroda

Probe Nr.	Probenahmepunkt	% Sr	% SrSO ₄	% CaSO ₄	% CaMg(CO ₃) ₂	% CaCO ₃	% Ca	% Rückstand	$\frac{\% \text{ Sr}}{\% \text{ Ca}} \times 10^3$	% Sr isomorph in CaSO ₄
1	Bohrung Urbach 1090,70 m Tiefe	0,020	0,042	0,67	96,07	0,88	21,53	2,30	0,9	n. b.
2	1108,10 m	0,008	0,017	0,85	98,73	—	21,70	0,30	0,4	n. b.
3	1125,10 m	0,090	0,190	6,53	88,35	2,54	21,14	2,30	4,3	n. b.
4	1132,10 m	0,050	0,100	5,74	87,28	1,40	21,22	5,30	2,4	n. b.
5	1137,70 m	0,010	0,020	0,89	87,65	0,60	19,55	10,10	0,5	n. b.
	Durchschnittswerte	0,036	0,074	2,94	91,62	1,37	21,03	4,60	1,7	n. b.
6	Bohrung Kirchheilingen I 1123,70 m Tiefe	0,040	0,080	5,79	92,59	—	21,82	1,50	1,8	n. b.
7	1132,40 m	0,010	0,020	0,63	92,68	1,04	20,75	5,50	0,5	n. b.
8	1148,30 m	0,020	0,042	0,70	75,41	3,12	17,85	20,40	1,1	n. b.
	Durchschnittswerte	0,023	0,047	2,37	86,89	2,08	20,14	9,10	1,1	n. b.
9	Kaliwerk Volkenroda Hauptstrecke	0,040	0,080	10,16	88,04	1,02	22,53	0,30	1,8	n. b.

Tabelle 2

Basalanhydritproben aus den Übertagebohrungen Urbach und Kirchheilingen I sowie den Kaliwerken Volkenroda und Bleicherode

Probe Nr.	Tiefe in m	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Sr	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ SrSO ₄	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Ca	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}} \text{Sr} \times 10^3$ Ca	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Sr iso- morph in Anhydrit	Probe Nr.	Tiefe in m	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Sr	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ SrSO ₄	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Ca	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}} \text{Sr} \times 10^3$ Ca	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Sr iso- morph in Anhydrit	
10	Urbach													
	1072,60	0,12	0,25	29,28	4,1	n. b.	14	1078,10	0,10	0,21	29,24	3,4	n. b.	
11	1073,60	0,13	0,27	29,32	4,4	n. b.	15	1081,10	0,11	0,23	29,09	3,8	n. b.	
12	1074,90	0,11	0,23	29,31	3,7	n. b.	16	1082,10	0,15	0,31	28,65	5,2	n. b.	
13	1075,00	0,11	0,23	29,17	3,8	n. b.	17	1084,10	0,12	0,25	28,94	4,1	n. b.	
18	Kirchh. I						Durchschnittsw.							
	1104,40	0,14	0,29	29,33	4,8	n. b.	23	1111,70	0,11	0,23	29,22	3,8	n. b.	
19	1105,40	0,15	0,31	29,35	5,1	n. b.	24	1115,70	0,10	0,21	29,20	3,4	n. b.	
20	1106,40	0,15	0,31	29,35	5,1	n. b.	25	1118,40	0,19	0,40	29,26	6,5	n. b.	
21	1107,40	0,15	0,31	29,35	5,1	n. b.	26	1119,00	0,20	0,42	29,00	6,9	n. b.	
22	1111,00	0,13	0,27	29,32	4,4	n. b.	27	1120,90	0,14	0,29	29,08	4,8	n. b.	
								Durchschnittsw.		0,15	0,31	29,25	5,1	n. b.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Probe Nr.	Probenahmepunkt	$\frac{0}{0}\text{ Sr}$	$\frac{0}{0}\text{ SrSO}_4$	$\frac{0}{0}\text{ Ca}$	$\frac{0}{0}\text{ Sr} \times 10^3}{0}{\text{ Ca}}$	$\frac{0}{0}\text{ Sr isomorph in Anhydrit}$
28	Kaliwerk Volkenroda	A 2-Strecke. 120 m nordöstlich der A-Strecke. Hangende Partie des Basal- anhydrits Hauptstrecke. Hangende Partie des Basalanhydrits Hauptstrecke. Festungsanhydrit. Liegende Partie des Basalanhydrits	0,19	0,40	29,20	6,5
29			0,21	0,44	29,26	7,2
30			0,11	0,23	29,26	3,8
31	Kaliwerk Bleicherode. Förderstrecke G. 100 m westlich Trafostation		0,21	0,44	29,18	7,2
	Durchschnittswerte		0,18	0,38	29,22	6,2
						0,17

Tabelle 3
Staßfurt-Steinsalz aus dem Süharzbezirk. Proben aus Sondershausen und Sollstedt-Craja

Probe Nr.	Probenahmepunkt	$\frac{0}{0} \text{ Sr}$	$\frac{0}{0} \text{ SrSO}_4$	$\frac{0}{0} \text{ Ca}$	$\frac{0}{0} \text{ Sr} \times 10^3$ $\frac{0}{0} \text{ Ca}$	$\frac{0}{0} \text{ Sr isomorph}$ in Anhydrit
32	Kaliwerk „Glückauf“	0,33	0,69	28,93	11,4	0,23
33	Sondershausen	0,37	0,78	28,70	12,9	0,31
34		0,37	0,78	29,14	12,7	0,15
35		1,26	2,64	28,56	44,1	0,16
36		0,43	0,90	28,98	14,8	0,09
37		0,16	0,34	29,13	5,5	0,19
38		0,76	1,59	28,86	26,3	0,09
39		1,27	2,66	28,65	44,3	0,41
	Durchschnittswerte	0,62	1,30	28,87	21,5	0,20
40	Kaliwerk Sollstedt-Craja	0,42	0,88	29,02	14,5	0,20
41	Hauptförderstrecke 2 n. W.	0,38	0,80	29,08	13,1	0,19
42	107 m westlich Förderquerschlag	0,30	0,63	29,08	10,3	0,17
43	56 m westlich Förderquerschlag	0,30	0,63	29,11	10,3	0,16
	34 m westlich Förderquerschlag					
	Durchschnittswerte	0,35	0,74	29,07	12,0	0,18

Tabelle 4
Staßfurt-Steinsalz aus dem Magdeburg-Halberstädter Bezirk. Überlagerungen Gröna II/1955 und Gröna IV/1956

Probe Nr.	Tiefe in m	% Sr	% SrSO ₄	% Ca	% Sr × 10 ³ % Ca	% Sr iso- morph in Anhydrit	Probe Nr.	Tiefe in m	% Sr	% SrSO ₄	% Ca	% Sr × 10 ³ % Ca	% Sr iso- morph in Anhydrit
Gröna II													
44	398	0,27	0,57	29,05	9,3	0,21	54	628	0,19	0,40	29,98	6,6	0,18
45	418	0,36	0,75	29,05	12,4	0,28	55	648	0,17	0,36	29,20	5,8	0,03
46	443	0,28	0,59	29,07	9,6	0,23	56	658	0,19	0,40	29,20	6,5	0,05
47	493	0,26	0,55	29,05	9,0	0,24	57	683	0,16	0,34	29,13	5,5	< 0,03
48	523	0,24	0,50	29,08	8,3	0,24	58	708	0,17	0,36	29,15	5,8	0,14
49	538	0,20	0,42	29,06	6,9	0,19	59	718	0,17	0,36	29,12	5,8	0,12
50	558	0,26	0,55	29,14	9,0	0,28	60	728	0,17	0,36	29,12	5,8	0,28
51	568	0,22	0,46	29,14	7,5	< 0,03	61	743	0,19	0,40	29,09	6,5	0,28
52	578	0,22	0,46	29,18	7,5	0,12	62	748	0,17	0,36	29,19	5,8	0,24
53	603	0,21	0,44	29,04	7,2	0,16	63	768	0,19	0,40	29,24	6,5	0,19
								Durchschnittsw.					
								0,22	0,45	29,16	7,5	0,17	
Gröna IV													
64	419	0,10	0,21	29,29	3,4	0,07	69	679	0,22	0,46	29,10	7,6	0,25
65	439	0,34	0,71	29,17	11,7	0,29	70	759	0,14	0,29	29,21	4,8	0,11
66	559	0,32	0,67	29,09	11,0	0,12	71	799	0,21	0,44	29,12	7,2	0,17
67	599	0,22	0,46	29,08	7,6	0,23	72	819	0,23	0,48	29,09	7,9	0,05
68	639	0,24	0,50	29,05	8,3	0,04	73	839	0,23	0,48	29,01	7,9	0,14
								Durchschnittsw.					
								0,23	0,47	29,12	7,9	0,15	

Tabelle 5
Proben aus Unstruthäufen in Sondershausen

Probe Nr.	Probenahmeort	$\frac{0}{0}\text{ Sr}$	$\frac{0}{0}\text{ SrSO}_4$	$\frac{0}{0}\text{ Ca}$	$\frac{0}{0}\text{ Sr} \times 10^3$ $\frac{0}{0}\text{ Ca}$	$\frac{0}{0}\text{ Sr isomorph}$ in Anhydrit
74	Strecke H nach	0,98	2,05	28,67	34,2	0,24
75	Südosten vor der	1,81	3,79	28,22	64,1	0,32
76	1000 m-Teil-	1,65	3,46	28,28	58,3	0,14
77	strecke	1,26	2,64	28,60	44,1	0,30
78		0,77	1,61	28,88	26,7	0,21
79		1,31	2,75	28,57	45,9	0,25
80		0,61	1,28	29,02	21,0	0,27
81		1,23	2,58	28,55	43,1	0,28
82		1,23	2,58	28,66	42,9	0,18
83		0,60	1,26	28,97	20,7	0,21
84		1,76	3,69	28,22	62,4	0,28
	Durchschnittswerte	1,20	2,52	28,60	42,0	0,24
85	1. Parallele west-	1,19	2,49	28,71	41,4	0,21
86	lich der 750 m-	2,10	4,40	28,10	74,7	0,21
87	Teilstrecke	1,01	2,12	28,72	35,2	0,25
88		2,41	5,05	27,90	86,4	0,21
	Durchschnittswerte	1,68	3,52	28,36	59,2	0,22
89	1. nördliche	1,92	4,02	28,18	68,1	0,28
90	Parallele nach	2,00	4,19	28,17	71,0	0,26
91	Westen	1,40	2,93	28,54	49,0	0,28
92	Schacht VI	1,10	2,31	28,72	38,3	0,26
	Durchschnittswerte	1,61	3,36	28,40	56,7	0,27

Tabelle 6
Proben aus Unstrutbänken in Sollstedt-Craja

Probe Nr.	Probenahmepunkt	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Sr	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ SrSO ₄	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Ca	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Sr $\times 10^3$ $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Ca	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Sr isomorph in Anhydrit
93	B-Strecke und Strecke 104 nach Norden von B-Strecke	1. Bank	2,10	28,62	34,9	0,12
94		2. Bank	2,35	28,71	39,0	0,21
95		3. Bank	6,53	25,23	258,8	0,23
96		4. Bank	4,49	26,62	168,7	0,29
97		5. Bank	3,65	27,01	135,1	0,08
98		6. Bank	0,50	29,04	17,2	0,10
99		7. Bank	0,96	28,76	33,4	0,18
100		8. Bank	0,29	29,18	9,9	0,23
101		9. Bank	0,40	29,11	13,7	0,19
102		10. Bank	5,00	26,22	190,7	0,14
	Durchschnittswerte					
			2,39	27,85	85,8	0,18
103	Verbindungsstr. nach Craja Hauptförderstr. 2 nach Osten	5. Bank	12,50	20,80	601,0	n. b.
104		6. Bank	0,25	29,25	8,5	n. b.
105		7. Bank	0,82	28,91	28,4	n. b.
106		8. Bank	0,59	29,03	20,3	n. b.
107		9. Bank	0,22	28,05	7,8	n. b.
108		10. Bank	0,26	29,19	8,9	n. b.
	Durchschnittswerte					
			2,44	27,54	88,6	n. b.

Tabelle 7
Proben aus Unstruthäfen in Bleicherode

Probe Nr.	Probenahmepunkt	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}} \text{Sr}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}} \text{SrSO}_4$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}} \text{Ca}$	$\frac{\text{‰ Sr}}{\text{‰ Ca}} \times 10^3$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}} \text{Sr isomorph}$ in Anhydrit
109	Verbindungsstr. von I- zur L- Strecke und 7. Querschlag	6,51	13,65	25,32	257,1	0,31
110		10,10	21,17	23,21	435,2	0,21
111		4,20	8,80	26,61	157,8	0,21
112		4,25	8,91	26,66	159,4	0,19
113		2,12	4,44	28,12	75,4	0,23
114		3,27	6,85	27,25	120,0	0,16
115		0,23	0,48	29,11	7,9	0,19
116		0,83	1,74	28,76	28,9	0,23
117		0,58	1,22	29,03	20,0	0,31
Durchschnittswerte		3,57	7,47	27,12	131,6	0,23

Tabelle 8
Carnallitproben aus Sondershausen

Probe Nr.	Probenahmepunkt		% Sr	% SrSO ₄	% Ca	% Mg	% Sr $\times 10^3$ % Ca	% Sr iso- morph in Anhydrit
118	1. Parallele öst- lich der 750 m- Teilstrecke	Zwm. 8.—9. Bank	0,81	1,70	27,07	0,82	29,9	n. b.
119		Hgd.	0,39	0,82	29,05	Spuren	13,4	n. b.
120		Lgd.	0,91	1,91	28,73	Spuren	31,7	n. b.
121		0,80 m über 10. Bank	0,81	1,70	28,75	Spuren	28,2	n. b.
Durchschnittswerte								
122	1. Parallele west- lich der 750 m- Teilstrecke	Zwm. 7.—8. Bank	0,73	1,53	28,40	0,21	25,7	n. b.
123		Hgd.	0,92	1,93	13,91	7,37	66,1	n. b.
124		Mitte	0,68	1,43	4,31	14,69	157,8	n. b.
125		Lgd.	1,05	2,20	7,68	11,72	136,7	n. b.
126	Zwm. 8.—9. Bank	Hgd.	0,07	0,15	0,78	17,05	89,7	n. b.
127		Mitte	0,13	0,27	1,14	16,82	114,0	n. b.
128		Lgd.	0,35	0,73	3,92	15,04	89,3	n. b.
Zwm. 9.—10. Bank		0,09	0,19	0,74	17,08	121,6	n. b.	
Durchschnittswerte								
			0,47	0,99	4,64	14,25	101,3	n. b.

Tabelle 9
Hartsalzproben aus Sondershausen (Schacht VI), Bischofferode und Volkenroda

Probe Nr.	Probenahmepunkt		$\frac{0}{0}\text{ Sr}$	$\frac{0}{0}\text{ SrSO}_4$	$\frac{0}{0}\text{ Ca}$	$\frac{0}{0}\text{ Sr} \times 10^3$ $\frac{0}{0}\text{ Ca}$	$\frac{0}{0}\text{ Sr isomorph}$ in Anhydrit
129	Kaliwerk	Zwm. 7.—8. Bank	1,34	2,81	28,07	47,7	0,26
130	„Glückauf“	Zwm. 8.—9. Bank	0,89	1,87	28,01	31,8	0,21
131	Sondershausen	Zwm. 9.—10. Bank	1,41	2,96	28,25	49,9	0,28
	Durchschnittswerte		1,21	2,55	28,11	43,0	0,25
132	Kaliwerk	1,50 m über 10. Bank	0,71	1,49	28,91	24,6	0,30
133	Bischofferode	1,20 m über 10. Bank	0,46	0,96	29,04	15,8	0,19
134		0,90 m über 10. Bank	0,55	1,15	29,10	18,9	0,17
	Durchschnittswerte		0,57	1,20	29,02	19,6	0,22
135	Kaliwerk	Firste	0,41	0,86	26,54	15,4	n. b.
136	Volkenroda	0,20 m unter Firste	0,44	0,92	29,13	15,1	n. b.
137		0,50 m unter Firste	0,75	1,57	28,33	26,5	0,25
138		0,80 m unter Firste	0,45	0,94	28,10	16,0	0,31
	Durchschnittswerte		0,51	1,07	28,02	18,2	0,28

Tabelle 10
 Proben aus Vertaubungszonen (Anhydrit-Halit) von Sollstedt-Craja und Bischofferode

Probe Nr.	Probenahmepunkt	$\frac{0}{0}\text{ Sr}$	$\frac{0}{0}\text{ SrSO}_4$	$\frac{0}{0}\text{ Ca}$	$\frac{0}{0}\text{ Sr} \times 10^3$ $\frac{0}{0}\text{ Ca}$	$\frac{0}{0}\text{ Sr isomorph}$ in Anhydrit
139	Kaliwerk					
140	Sollstedt-Craja					
141	Zwm. 5.—6. Bank	0,46	0,96	28,48	16,2	0,17
142	Zwm. 6.—7. Bank	0,33	0,69	28,40	11,6	0,28
143	Zwm. 7.—8. Bank	0,25	0,52	29,24	8,5	0,26
	Zwm. 8.—9. Bank	0,28	0,59	29,25	9,6	0,30
	Zwm. 9.—10. Bank	0,42	0,88	28,78	14,6	0,24
	Durchschnittswerte	0,35	0,73	28,83	12,1	0,25
144	Kaliwerk					
145	Bischofferode					
146	Probe aus Gasrachel	0,84	1,76	28,80	29,2	0,31
147	Probe aus Gasrachel	2,06	4,32	28,06	73,4	0,26
	Probe aus Gasrachel	3,82	8,01	26,99	141,5	0,15
	Probe aus Gasrachel	1,10	2,31	28,59	38,5	0,28
	Durchschnittswerte	1,96	4,10	28,11	69,7	0,25
148	Kaliwerk					
149	Bischofferode					
	Roter Anhydrit	5,70	11,95	25,60	222,7	0,26
	Roter Anhydrit	2,36	4,95	27,61	85,5	0,41
	Durchschnittswerte	4,03	8,45	26,61	151,4	0,34

Tabelle 11
Rezentor Gips aus dem Indersee

Probe Nr.	Beschreibung der Proben	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Sr	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ SrSO ₄	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Ca	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Rückstand	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Sr $\times 10^3$ $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Ca
I	Gipskriställchen auf Halit-Kruste aufgewachsen .	0,18	0,38	15,74	31,00	11,4
II	Gipskriställchen mit Halit verwachsen	0,24	0,50	23,00	0,12	10,4
III	Gipskriställchen mit Halit verwachsen	0,30	0,63	23,02	0,11	13,0
	Durchschnittswerte	0,24	0,50	20,59	10,41	11,6

Tabelle 12

Durchschnittliche Sr- bzw. SrSO₄-Gehalte in den salinaren Ablagerungen des Südharzbezirktes, bezogen auf die Löserückstände

	Herkunft der Proben	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Sr	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ SrSO ₄	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Ca	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Sr $\times 10^3$ $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Ca	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ Sr isomorph in Anhydrit	Anzahl der untersuchten Proben
Staßfurt- Steinsalz	Hauptdolomit	0,033	0,069	21,23	1,6	n. b.	9
	Basalanhydrit	0,15	0,31	29,20	5,1	0,17	22
	Südharzbezirk	0,49	1,02	28,97	16,9	0,19	12
	Magdeburg-Halberstädter Bezirk	0,22	0,46	29,14	7,5	0,16	30
Kaliflöz Staßfurt Südharz	Unstrutbänke	2,15	4,50	27,98	76,8	0,23	44
	Anhydritischer Carnallit	0,73	1,53	28,40	25,7	n. b.	4
	Kieseritischer Carnallit	0,47	0,99	4,64	101,3	n. b.	7
	Hartsalz	0,76	1,59	28,38	26,8	0,25	10
	Vertaubung (Anhydrit-Halit)	2,11	4,42	27,85	75,8	0,28	11

Tabelle 13

Durchschnittliche Sr- bzw. SrSO_4 -Gehalte in den salinaren Ablagerungen des Südharzbezirkes,
bezogen auf das gesamte Gestein

Herkunft der Proben	Durchschnittlicher CaSO_4 -Gehalt in Gew.-%	Durchschnittlicher Sr-Gehalt in Gew.-%	Durchschnittlicher SrSO_4 -Gehalt in Gew.-%
	Dolomit + Calzit + Anhydrit		
Staßfurt- Steinsalz	Hauptdolomit	0,033	0,069
	Basalanhydrit	0,15	0,31
Kaliföz	Südharzbezirk	0,010	0,021
	Magdeburg-Halberstädter Bezirk . .	0,0044	0,0092
Staßfurt Südharz	Unstrutbänke	0,45	0,94
	Anhydritischer Carnallit	0,045	0,094
	Kieseritischer Carnallit	0,030	0,063
	Hartsalz	0,14	0,29
	Vertaubung (Anhydrit-Halit) . . .	0,45	0,94

Tabelle 14

Zusammensetzung verschiedener Laugen und Erdölwässer aus dem Südharzbezirk

Die Konzentrationswerte sind in g/1000 ml Lauge bzw. Erdölwasser und in Gew. % (kursiv) angegeben

Herkunft und Bezeichnung der Proben	Kaliwerk Bischofferode				Kaliwerk Sollstedt-Craja		Bohrung Langen- salza	Bohrung Kirch- heilingen II
	Lauge I	Lauge II	Kluft- lauge	Löse- lauge	Lauge III	Lauge IV		
Dichte (20° C)	1,211	1,211	1,280	1,210 (110° C)	1,230	1,232	1,234	1,093
NaCl	309,89 <i>25,59</i>	307,99 <i>25,43</i>	36,12 <i>2,82</i>	177,00 <i>14,63</i>	211,78 <i>17,22</i>	202,97 <i>16,47</i>	156,83 <i>12,71</i>	64,95 <i>5,94</i>
KCl	8,30 <i>0,69</i>	8,93 <i>0,74</i>	52,19 <i>4,08</i>	113,00 <i>9,34</i>	73,87 <i>6,00</i>	77,28 <i>6,27</i>	26,56 <i>2,15</i>	4,21 <i>0,39</i>
MgSO ₄	3,43 <i>0,28</i>	3,38 <i>0,28</i>	5,38 <i>0,42</i>	49,00 <i>4,05</i>	—	—	—	—
MgCl ₂	1,69 <i>0,14</i>	1,74 <i>0,14</i>	310,96 <i>24,29</i>	54,00 <i>4,46</i>	38,85 <i>3,16</i>	41,51 <i>3,37</i>	22,05 <i>1,79</i>	19,03 <i>1,74</i>
CaSO ₄	4,12 <i>0,34</i>	4,09 <i>0,34</i>	1,83 <i>0,14</i>	0,32 <i>0,026</i>	0,77 <i>0,063</i>	0,91 <i>0,074</i>	0,31 <i>0,025</i>	1,70 <i>0,16</i>
CaCl ₂	—	—	—	—	35,40 <i>2,88</i>	37,74 <i>3,06</i>	134,86 <i>10,93</i>	36,97 <i>3,38</i>

Tabelle 14 (Fortsetzung)

Herkunft und Bezeichnung der Proben	Kaliwerk Bischofferode				Kaliwerk Sollstedt-Craja		Bohrung Langen- salza	Bohrung Kirch- heilingen II
	Lauge I	Lauge II	Kluft- lauge	Löse- lauge	Lauge III	Lauge IV		
Ca(HCO ₃) ₂	—	—	—	—	n. b. n. b.	n. b.	0,33 0,027	0,12 0,011
Li	0,0019 0,00016	0,0020 0,00016	0,34 0,027	0,0019 0,00016	0,14 0,011	0,27 0,022	0,17 0,014	0,054 0,0049
Rb	<0,004 <0,0003	<0,004 <0,0003	0,022 0,0017	0,025 0,0021	0,024 0,0020	0,013 0,0011	0,026 0,0021	0,004 0,0003
Sr	0,022 0,0018	0,022 0,0018	0,0097 0,00076	0,0016 0,00013	0,29 0,024	0,23 0,019	1,70 0,14	0,20 0,018
Br	0,075 0,006	0,076 0,006	4,89 0,38	1,39 0,11	1,42 0,12	1,40 0,11	2,77 0,22	0,48 0,044
H ₂ O	883,48 72,95	884,77 73,06	808,27 67,84	815,27 67,38	867,46 70,53	869,68 70,59	888,40 71,99	965,29 88,32

¹⁾ In der Tabelle sind nur die in der vorliegenden Arbeit besprochenen Spurenelemente angeführt. Daher fehlen Angaben über die Jod- und Borgehalte der Erdölwässer.

5. Ergebnisse über das Vorkommen und die Verteilung von Strontium in der Staßfurt-Serie des Südharzbezirkes

Die Verteilung des Strontiums in der Staßfurt-Serie des Südharzbezirkes wird durch das Ansteigen des Sr/Ca-Quotienten vom Liegenden (Hauptdolomit) zum Hangenden (Kalilager) charakterisiert. Das ist auf eine im Vergleich zum CaSO_4 relative Strontiumzunahme zurückzuführen, wobei die Abnahme des Anhydritgehaltes in den Steinsalz- und Kalisalzhorizonten zu berücksichtigen ist (Tab. 12 und Abb. 3). Während für den Hauptdolomit, Basalanhydrit und das Staßfurt-Steinsalz nur je ein Durchschnittswert angegeben wird, ist das Kalilöz Staßfurt in Unstrutbänke, anhydritischen und kieseritischen Carnallitit, Hartsalz und Anhydrit-Halit (Vertaubungszonen) untergliedert worden. Diese verschiedenen Salzgesteine unterscheiden sich nicht nur in ihrer chemischen Zusammensetzung voneinander, sondern auch durch den Sr/Ca-Quotienten. Die Ursachen dieser Differenzierung werden im Abschnitt 6 diskutiert. Hier soll nur festgestellt werden, daß das niedrigste Sr/Ca-Verhältnis eines Salzgesteins im Kalilager (anhydritischer Carnallitit) noch über dem entsprechenden Wert des Staßfurt-Steinsalzes liegt.

Das Vorkommen des Strontiums wird durch die Abwesenheit von Cölestin in den Erstausscheidungen des Staßfurt-Zyklus im Südharzbezirk und das Auftreten dieses Minerals in den Steinsalz- und Kalisalzablagerungen gekennzeichnet. Demnach ist im Hauptdolomit und Basalanhydrit das gesamte Strontium isomorph in die entsprechenden Calcium-Mineralien eingebaut. Cölestin tritt im Südharzbezirk erstmalig im Staßfurt-Steinsalz auf und ist dann weiterhin in sämtlichen Gesteinen des Kalilagers nachweisbar. Von großer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß im Gegensatz zum Staßfurt-Steinsalz des Südharzbezirkes im Staßfurt-Steinsalz der Bohrungen Gröna II und IV (Magdeburg-Halberstädter Bezirk) bis auf einige Ausnahmen kein Cölestin auftritt. Im Staßfurt-Steinsalz der Bohrungen Gröna II und IV ist — ebenso wie im Hauptdolomit und Basalanhydrit des Südharzbezirkes — das Strontium isomorph gebunden. Cölestin läßt sich im Magdeburg-Halberstädter Bezirk demnach erst im Kalilager nachweisen auf Grund der Cölestinfunde von N a u p e r t und W e n s e (40). Die Gründe für diese sehr bedeutsame Ab- bzw. Anwesenheit von Cölestin im Staßfurt-Steinsalz werden in den Abschnitten 6.1 und 6.3 ausführlich behandelt.

Das Auftreten von Cölestin kann auch durch den Sr/Ca-Quotienten ausgedrückt werden. Im Staßfurt-Steinsalz der Gröna-Bohrungen tritt bei einem Sr/Ca-Verhältnis von 7.5 noch kein Cölestin auf, im Staßfurt-Steinsalz des Südharzbezirkes dagegen bei einem Sr/Ca-Quotienten von 16.9 in deutlich nachweisbaren Mengen. Daraus läßt sich ableiten, daß bei einem Sr/Ca-Quotienten von < 10 Strontium isomorph

in Anhydrit eingebaut ist, während bei einem Wert > 10 mit dem Auftreten von Cölestin zu rechnen ist. Natürlich wird es notwendig sein, diese Aussage noch durch Untersuchung weiterer Proben aus anderen Salzlagerstättenbezirken zu bestätigen. Es ist jedoch kaum damit zu rechnen, daß dabei das Sr/Ca -Verhältnis ~ 10 für die mitteldeutschen Salzlagerstätten grundlegend korrigiert werden muß.

Schließlich ist noch kurz auf die Verteilung des in Anhydrit isomorph eingebauten Strontiums einzugehen. Aus Tabelle 12 und Abbildung 3 geht hervor, daß außer einem Ansteigen des Sr/Ca -Quotienten auch einwandfrei eine Vergrößerung des isomorph in Anhydrit eingebauten Strontiumgehaltes zu beobachten ist. Auf Grund des geringen isomorphen Ersatzes von Ca durch Sr im Anhydritgitter sind die Unterschiede zwischen den Strontiummengen im CaSO_4 des Basal-

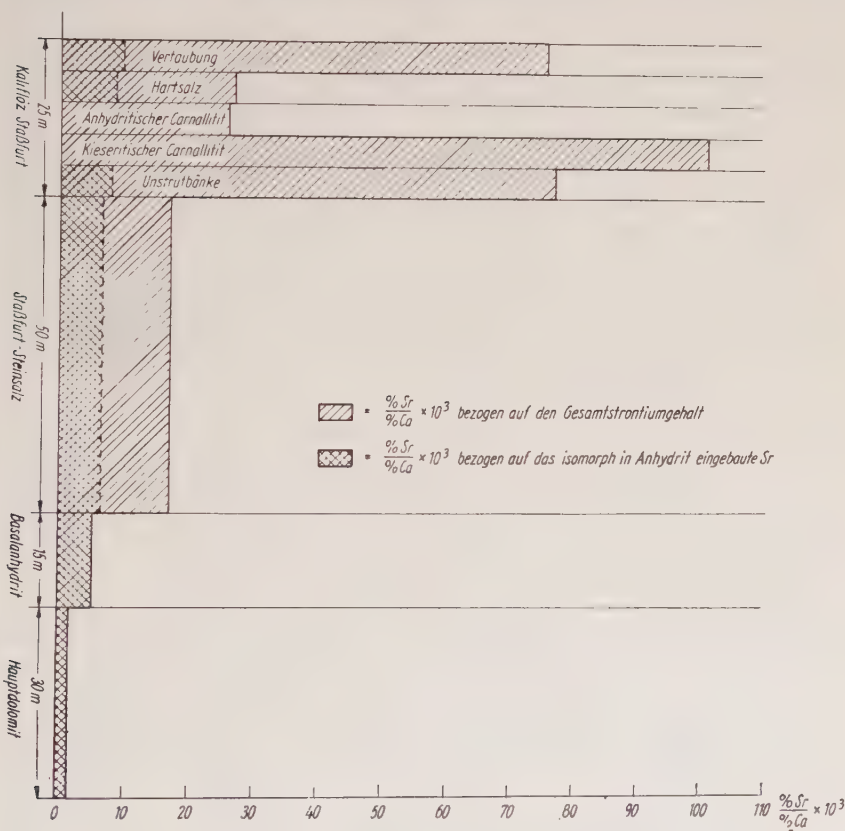


Abb. 3. Durchschnittswerte $\frac{\% \text{Sr}}{\% \text{Ca}} \times 10^3$ für die Staßfurt-Serie des Südhazbezirkes. Im Hauptdolomit und Basalanhydrit entspricht der Gesamtstrontiumgehalt der isomorph in Anhydrit eingebauten Strontiummenge. Das im anhydritischen und kieseritischen Carnallitit enthaltene CaSO_4 wurde nicht auf isomorph eingebautes Strontium untersucht.

anhydrits mit 0,17% Sr und dem der Vertaubungszonen im Kalilager mit 0,28% Sr jedoch nur klein und durch statistische Auswertung von Messungen an einer größeren Anzahl von Proben feststellbar. Die Zunahme des isomorphen Einbaus von Strontium in das Anhydritgitter in Richtung der Hangendschichten steht jedoch in guter Übereinstimmung mit der bereits erwähnten relativen Anreicherung des Strontiums in bezug auf CaSO_4 und ist daher als Gesetzmäßigkeit für den Südharzbezirk anzusehen.

6. Geochemische und lagerstättengenetische Betrachtungen

6.1 Über das Auftreten primärer Cölestinabscheidungen während der Eindunstung des Zechsteinmeeres

Nach den Resultaten über die heute zu beobachtende Verteilung des Strontiums innerhalb der Staßfurtserie des Südharzbezirkes ergibt sich zunächst die Frage, wie hoch die Strontiumkonzentration in den verschiedenen Eindunstungsstadien des Zechsteinmeeres war und ob sich dabei bereits Cölestin primär ausschied. Bekanntlich wird für das Zechsteinmeer eine dem heutigen Meerwasser ähnliche Zusammensetzung angenommen. Den folgenden Betrachtungen werden daher der Strontiumgehalt des Meerwassers sowie die quantitativen Berechnungen von Jä ne c k e (32) (auch bei B o r c h e r t (12) (14)) über die Abscheidung bestimmter Mineralien bei der Eindunstung eines bestimmten Volumens an Meerwasser normaler Zusammensetzung bei 25° C zugrunde gelegt.

Tabelle 15

Strontium-Konzentrationen in den verschiedenen Eindunstungsstadien von Meerwasser bis zur beginnenden Kalisalzausscheidung, wenn kein Strontium im Bodenkörper fixiert wird

Ein- damp- fungs- abschnitt	Mole H_2O von ein- dunstendem Meerwasser	Erhöhung der Aus- gangskonzen- tration	Sr-Konz. in der Lösung in Gew.0/0	SrSO_4 -Konz. in der Lösung in Gew.0/0	Aus- scheidungen
I	73 500— 45 500	0 — 1,6	0,0013— 0,0021	0,0027— 0,0044	Kalk und Dolomit
II	45 500— 6 050	1,6—12,1	0,0021— 0,016	0,0044— 0,034	Gips
III	6 050— 1 155	12,1—63,6	0,016— 0,083	0,034— 0,174	Steinsalz (u. Gips)
IV	ab 1155	ab 63,6	>0,083	>0,174	Na-Mg- Sulfate und dann Kali- salze

In Tabelle 15 sind zu den vier von J ä n e c k e berechneten Eindampfungsabschnitten die entsprechenden Strontiumgehalte angegeben. Für den beginnenden Eindampfungsabschnitt I wurde der Strontiumgehalt des heutigen Meerwassers mit 0,0013 Gew. % eingesetzt (43). Weiterhin wird in der Tabelle unterstellt, daß Strontium vollständig in der Lösung verbleibt und nicht im Bodenkörper fixiert wird. Nach dieser Rechnung ist erst im Eindampfungsabschnitt IV die SrSO_4 -Konzentration soweit angestiegen, daß es — unter Berücksichtigung der erhöhten Löslichkeit von SrSO_4 in Alkali- und Erdalkalichloridlösungen — zu einer Cölestinabscheidung kommen kann¹⁾.

Tatsächlich werden jedoch bereits bei der Ablagerung der Karbonate und des Calciumsulfats der Lösung geringe Mengen Strontium entzogen. Die dadurch bedingten Veränderungen in der Strontiumkonzentration der Lösung sind aber geringfügig, wie die folgenden Rechnungen und Tabelle 16 zeigen.

Der Hauptdolomit des Südharzbezirkes enthält durchschnittlich 0,033% Sr, der Basalanhydrit 0,15% Sr und das Staßfurt-Steinsalz der Bohrungen Gröna II und IV — bezogen auf 100 g CaSO_4 —0,22% Sr. In die Rechnung wurde absichtlich nicht der Strontiumwert für das Staßfurt-Steinsalz des Südharzbezirkes eingesetzt, da die dort auftretenden Cölestingehalte den primären Strontiumgehalt überprägt haben. Dagegen sind die im Staßfurt-Steinsalz des Magdeburg-Halberstädter Bezirkes nachgewiesenen Strontiummengen eindeutig primären Ursprungs (Abschnitt 6.1). Die niedrigen Strontiumkonzentrationen im Dolomit haben keinen wesentlichen Einfluß auf die nachfolgenden Ergebnisse und können daher vernachlässigt werden.

Im Eindampfungsabschnitt II sind insgesamt 12,7 Mole CaSO_4 in der Lösung vorhanden, wovon 8,4 Mole als Gips abgeschieden werden (sämtliche CaSO_4 -Angaben sind ebenfalls den Berechnungen von J ä n e c k e entnommen). Unter Bezugnahme auf den durchschnittlichen Strontiumgehalt des Basalanhydrits enthalten die 8,4 Mole oder

¹⁾ Den vorliegenden Ausführungen liegen die Löslichkeitsangaben für SrSO_4 von V i r c k (Tab. 17) zugrunde. Während des Druckes der Arbeit wurden mir die neueren Untersuchungen von G. M ü l l e r über die Löslichkeit von Cölestin in wäßrigen NaCl- und KCl-Lösungen [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte (1960), S. 237—239] bekannt. Müller fand im Vergleich zu den von Virck angegebenen Daten bei gleichen NaCl- bzw. KCl-Konzentrationen etwas kleinere Löslichkeitswerte für SrSO_4 . In diesem Zusammenhang ist weiterhin zu berücksichtigen, daß nach Analysen von C h o w u. T h o m p s o n [Flame Photometric Determination of Strontium in Sea Water. Analytical Chemistry 27 (1955), S. 18—21] sowie S u g a w a r a u. K a w a s a k i [Strontium and Calcium Distribution in Western Pacific, Indian and Antarctic Oceans. Records of oceanographic works in Japan, Spec. No. 2 (1958), S. 227—242] der Strontiumgehalt des Meerwassers mit 0,0008 Gew. % etwas niedriger ist als der in der vorliegenden Arbeit verwendete Wert 0,0013 Gew. % Sr. Rechnungen mit den neuen Werten würden demnach die in diesem Abschnitt enthaltenen Überlegungen über das Auftreten von primärem Cölestin bei der Eindunstung salinarer Lösungen kaum beeinflussen.

Tabelle 16

Gegenüberstellung des im Sediment gebundenen und in der Lösung verbleibenden Strontiums in den Eindampfungsabschnitten II und III. Die Werte basieren auf den durchschnittlichen Strontiumgehalten des Basalanhydrits aus dem Südharz (Eindampfungsabschnitt II) und des Staßfurt-Steinsalzes der Bohrungen Gröna II und IV (Eindampfungsabschnitt III)

Eindampfungsabschnitt	In der Lösung verbleibendes Strontium		Ausgeschiedenes Strontium	
	in Gew.‰	in Gramm	in Gew.‰, wenn Sr-Konzentration im Ausgangsvolumen = 100 gesetzt wird	in Gramm, bezogen auf 17,21 g Sr des Ausgangsvolumens
II	0,0021— 0,014	17,21— 15,49	10	1,7
III	0,014— 0,068	15,49— 14,23	8	1,3

1143,66 g CaSO_4 insgesamt 1,72 g Sr. Die Ausgangslösung (45 500 Mole H_2O) enthält 17,21 g Sr, wenn die im Kalk und Dolomit abgeschiedenen geringfügigen Strontiumgehalte unberücksichtigt bleiben. Nach Beendigung des Eindampfungsabschnittes II verbleiben in der Lösung 17,21 g Sr minus 1,72 g Sr = 15,49 g Sr, das sind 0,014‰ Sr oder 0,029‰ SrSO_4 .

Im Eindampfungsabschnitt III kristallisieren neben dem NaCl insgesamt 4,2 Mole CaSO_4 , wobei für die als Polyhalit abgeschiedenen 0,8 Mole CaSO_4 nicht extra der Strontiumgehalt von Polyhalit berücksichtigt wurde. Bezugnehmend auf den oben angeführten Strontiumwert für 100 g CaSO_4 im Staßfurt-Steinsalz der Bohrungen Gröna II und IV entfallen auf die 4,2 Mole oder 571,83 g CaSO_4 = 1,26 g Sr. Die Lösung nach der Anhydritabscheidung im Eindampfungsabschnitt III enthält 15,49 g Sr minus 1,26 g Sr = 14,23 g Sr, das sind 0,068‰ Sr oder 0,14‰ SrSO_4 .

Aus Tabelle 16 ist ersichtlich, daß bis zum Abschluß des Eindampfungsabschnittes III nur rund 20‰ des ursprünglich in der Lösung vorhandenen Strontiums in den Bodenkörper übergeht. Der Rest verbleibt in der Lösung, was auf Grund der Löslichkeit von SrSO_4 in verschiedenen konzentrierten Alkali- und Erdalkalichloridlösungen durchaus verständlich ist (Tab. 17).

Die Resultate der Rechnungen stehen in guter Übereinstimmung mit dem völligen Fehlen von Cölestin in den bisher vom Verfasser untersuchten Werraanhydrit-, Hauptdolomit- und Basalanhydritproben. Auch im Staßfurt-Steinsalz von Bernburg-Gröna findet sich nur ganz vereinzelt etwas Cölestin, dagegen tritt er im Staßfurt-Steinsalz des Südharzbezirkes und im Kaliflöz Staßfurt häufiger auf. Während das

Tabelle 17

Löslichkeit von SrSO_4 in Alkali- und Erdalkalichloridlösungen nach Virck, bei Fresenius [25].

Verbindung	%	mg SrSO_4 in 100 g Lösung
NaCl	8,44	165,3
	15,54	218,6
	22,17	181,1
KCl	8,22	192,5
	12,54	193,3
	18,08	251,3
MgCl_2	1,59	198,6
	4,03	205,7
	13,63	241,9
CaCl_2	8,67	175,6
	16,51	185,3
	33,70	170,6

In 100 g H_2O lösen sich bei 20°C 11,4 mg SrSO_4 (D'Ans u. Lax [4]).

Vorkommen von Cölestin im Kalilager auf Grund der Strontiumkonzentration in diesem Eindunstungsstadium — wie bereits in der Erklärung zu Tabelle 15 bemerkt — durchaus verständlich ist, müßte im Staßfurt-Steinsalz des Südharzbezirkes theoretisch ebensowenig Cölestin auftreten wie im Raum von Bernburg. Tatsächlich sind auch für die Cölestinbildung im Staßfurt-Steinsalz des Südharzbezirkes sekundäre Reaktionen mit verantwortlich zu machen (Abschnitt 6.3).

Im Gegensatz dazu kann der in den Unstrutbänken des Südharzbezirkes vorkommende Cölestin auf primäre Abscheidungsvorgänge zurückgeführt werden. Die Ablagerung dieses Strontiumsulfats geschah dann in folgender Weise.

Die Unstrutbänke sind Steinsalzschiechten, die zur Liegendgruppe des Kalilagers gehören und ursprünglich durch Zwischenmittel aus kieseritischem Carnallitit voneinander getrennt waren. Heute bestehen diese Zwischenmittel nur noch zum Teil aus Carnallitgestein, während ein anderer Teil durch Metamorphoselösungen in Hartsalz oder Anhydrit-Halit umgewandelt wurde. Die Ablagerung einer Steinsalzschiecht auf eine Carnallititschiecht bedeutet, daß die an NaCl-KCl- MgCl_2 -gesättigte Lösung soweit verdünnt wurde, bis sich nur noch NaCl ausschied. Wie bereits erwähnt, war im Stadium der Carnallitausscheidung eine primäre Cölestinbildung möglich. Gleichzeitig war jedoch auch die Löslichkeit von SrSO_4 in den bis zur Carnallitkristallisation eingedunsteten Lösungen wahrscheinlich größer als in einer nur an NaCl gesättigten. Wurde jetzt die bis zur Carnallitausscheidung

konzentrierte Lösung durch zufließende Wässer bis zur NaCl-Sättigung verdünnt, so nahm gleichzeitig auch die Löslichkeit von SrSO_4 ab. Das heißt, daß sich in diesem Fall aus der NaCl-gesättigten Lösung Steinsalz und primärer Cölestin abscheiden mußten. Eine solche primäre Cölestinausscheidung im Stadium einer Halitkristallisation ist jedoch nur möglich, wenn die Lösung vorher bis zur Kalisalzausscheidung eingedunstet war und es während einer „rezeptiven“ Phase zur Steinsalzbildung kam. Die in Tabelle 17 zusammengefaßten Löslichkeitsdaten für SrSO_4 in verschiedenen Alkali- und Erdalkalichloridlösungen veranschaulichen diesen Vorgang. Die im vorliegenden Abschnitt enthaltenen theoretischen Überlegungen basieren auf der Löslichkeit von SrSO_4 in Alkali- und Erdalkalichloridlösungen und erklären die im Staßfurt-Zyklus vorliegende Sr-Verteilung nach dem gegenwärtigen Stand der zur Verfügung stehenden experimentellen Daten. Unberücksichtigt bleibt der im Meerwasser neben den Chloriden noch vorhandene Sulfatgehalt, der nach einer freundlichen persönlichen Mitteilung von Herrn Dr. Müller (Tübingen) die Löslichkeit des SrSO_4 wesentlich beeinflusst. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, in welchem Umfang sich diese neuen Erkenntnisse mit der in salinaren Ablagerungen zu beobachtenden Sr-Verteilung in Übereinstimmung bringen lassen.

6.2 Sekundäre Cölestinbildung und die Entstehung von anhydritischem Hartsalz bei der Einwirkung CaCl_2 - SrCl_2 -haltiger Lösungen auf primären kieseritischen Carnallit

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt die primäre Cölestinbildung bei der Eindunstung des Zechsteinmeeres diskutiert wurde, soll nachfolgend auf die Möglichkeiten einer sekundären Cölestinabscheidung bei dem Eindringen von Umbildungslösungen in die Salzlagerstätte eingegangen werden.

Die Bildung von Cölestin durch Einwirkung von Lösungen auf das Staßfurt-Steinsalz und das Kalilager Staßfurt setzt voraus, daß die Metamorphoselösungen Strontium in ausreichender Menge enthielten. Aus Tabelle 14 geht eindeutig hervor, daß Strontium in größeren Konzentrationen ausschließlich in CaCl_2 -haltigen Lösungen vorkommt. Sowohl die aus Sollstedt-Craja stammenden CaCl_2 -führenden Laugen Nr. III und IV wie das Erdölwasser der Bohrung Kirchheilingen II enthalten im Vergleich zu CaCl_2 -freien Lösungen bemerkenswert hohe Strontiumgehalte. Weiterhin ist aus den angeführten Analysen der Tabelle 14 ersichtlich, daß mit zunehmendem CaCl_2 -Gehalt auch die Strontium-Konzentration in der Lösung ansteigt. In den beiden Laugen aus Sollstedt-Craja und dem Erdölwasser der Bohrung Kirchheilingen wurden bei einem durchschnittlichen Gehalt von 3,11% CaCl_2 0,020% Sr nachgewiesen, im Erdölwasser aus dem Hauptdolomit

der Bohrung Langensalza bei 10,93% CaCl_2 bereits 0,14% Sr. Eine sekundäre Bildung von Cölestin kann demnach nur bei der Einwirkung CaCl_2 -haltiger Lösungen auf die Lagerstätte stattgefunden haben, und zwar sehr wahrscheinlich durch Umsetzung von SrCl_2 mit dem Kieserit in folgender Weise: $\text{SrCl}_2 + \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SrSO}_4 + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Eine analoge Reaktion ist die Bildung von CaSO_4 durch Einwirkung CaCl_2 -haltiger Lösungen auf Kieserit. Daraus ergibt sich, daß die sekundäre Cölestinbildung nach obiger Reaktion geochemisch mit dem Problem der Entstehung des anhydritischen Hartsalzes im Südharz durch die Umsetzung CaCl_2 -führender Lösungen mit einem kieseritischen Carnallitit zusammenhängt. Eine derartige Möglichkeit für die Entstehung des anhydritischen Hartsalzes im Südharzbezirk wurde unter anderem schon von Baar (9), Kühn und Baar (37) sowie Storck (48) in Betracht gezogen. Kühn (36) führt darüber hinaus das teilweise Fehlen von Kieserit in anhydrithaltigem Carnallitit ebenfalls auf die Umwandlung des $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch CaCl_2 zurück. Braitsch (19) versuchte erstmalig, die Carnallitit-Hartsalz-Umbildung unter Berücksichtigung des CaCl_2 -Gehaltes einer Einbruchslauge von Bernterode zu berechnen. Er kam dabei zu dem Schluß, daß mit den in der Lösung vorhandenen 2,15% CaCl_2 nur ein kleiner Teil des im Carnallitit enthaltenen Kieserits (6,3%) in Anhydrit umgewandelt werden kann. Aus diesen und einigen anderen Gründen nimmt Braitsch an, daß CaCl_2 -haltige Lösungen nicht mit der Entstehung des anhydritischen Hartsalzes im Südharz in Zusammenhang zu bringen sind.

Eigene neuere Untersuchungen und quantitative Berechnungen haben jedoch ergeben, daß zumindest ein großer Teil des anhydritischen Hartsalzes sowie die Anhydrit-Halit-Vertaubungen im Südharzbezirk eindeutig das Ergebnis einer Einwirkung CaCl_2 -haltiger Erdölbegleitwässer auf ein kieseritisches Carnallitgestein sind. Bei der Analysierung verschiedener Laugen und Erdölwässer aus dem Südharz zeigte sich, daß die CaCl_2 -haltigen Lösungen unterschiedliche CaCl_2 -Konzentrationen aufweisen. Von 4 CaCl_2 -haltigen Laugenproben waren in 3 durchschnittlich 3,11% CaCl_2 enthalten, während ein aus dem Hauptdolomit stammendes Erdölwasser der Bohrung Langensalza rund die dreifache Menge — nämlich 10,93% CaCl_2 — enthält.

Aus dem Auftreten von Wässern mit etwa 10% CaCl_2 im Hauptdolomit darf wohl ohne weiteres der Schluß gezogen werden, daß dieselben wenigstens zum Teil auch ins Hangende aufgestiegen sind und hier mit dem Staßfurt-Steinsalz und dem Kalilager in Berührung kamen. Keinesfalls ist jedoch die Annahme berechtigt, daß der bisher in Südharz-Laugen beobachtete CaCl_2 -Gehalt von etwa 3% ein Maximalwert ist¹⁾.

¹⁾ Bereits Link [Bildung des Dolomits und Dolomitisierung. Chemie der Erde 11 (1938), S. 378—386] erwähnt das Vorkommen calciumchloridhaltiger

In den folgenden drei Rechnungsgängen wird die Entstehung eines Hartsalzes mit 20% und 30% KCl sowie einer Anhydrit-Halit-Verwitterung durch Einwirkung einer CaCl_2 -NaCl-Lösung mit rund 10% CaCl_2 und Sättigung an NaCl auf einen kieserithaltigen Carnallit quantitativ verfolgt. Dabei wurden die Berechnungen von Baar (9) als grundlegend für Metamorphosevorgänge im Südharz vorausgesetzt. Die Mineralanteile der berechneten Hartsalze sowie des Anhydrit-Halits sind Durchschnittswerte und entsprechen annähernd den im Südharz vorkommenden Salzgesteinen.

Wie üblich wird die Temperatur bei der Umbildung der Lagerstätte mit 83° C angenommen. Wo die Zusammensetzung von Lösungen wegen fehlender Isothermen nicht auf diese Temperatur bezogen werden kann, wird in jedem Fall darauf hingewiesen.

Die Zusammensetzung des Ausgangsgesteins ist der Arbeit von Baar (9) entnommen und bezieht sich auf ein Carnallitgestein des Kaliwerkes Bleicherode. Bei den vorliegenden Rechnungen wird der CaSO_4 - und der $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Gehalt des Carnallits stets getrennt aufgeführt.

Ausgangsgestein

60%	Carnallit
28%	Halit
6%	Kieserit
5%	Anhydrit
1%	Unlösliches
<hr/>	
100%	

Die zugeführte Umbildungslösung soll die CaCl_2 -Menge der Bohrung Langensalza enthalten und sich beim Aufstieg durch das Staßfurt-Steinsalz an NaCl sättigen. Um die Rechnung nicht unnötig zu komplizieren, wurden die in dem Erdölwasser noch vorhandenen kleinen KCl-, MgCl_2 -, CaSO_4 -Gehalte nicht mit berücksichtigt, zumal sie die Resultate nicht grundsätzlich verändert hätten.

Wegen Fehlens einer 83° C-Isotherme im System CaCl_2 -NaCl- H_2O mußte zur Errechnung der NaCl-Sättigung bei bestimmtem CaCl_2 -Gehalt der Lösung die am nächsten liegende 94,5° C-Isotherme herangezogen werden. Danach enthält die Umsetzungslösung bei ihrem Eindringen in das Kalilager — bezogen auf 94,5° C —

Lösungen im thüringischen Zechstein mit 124—151 g CaCl_2 /1000 ml, Storck [Das Wiederherstellen der Förderfähigkeit des ersoffenen Kalibergwerks Königshall-Hindenburg. Kali und Steinsalz 1 (1953), S. 3—24] das Auftreten von Lösungen mit CaCl_2 -Gehalten bis 178 g/1000 ml im Hauptanhydrit von Königshall-Hindenburg.

$$\begin{array}{r}
 10,70\% \text{ CaCl}_2 \\
 18,78\% \text{ NaCl} \\
 70,52\% \text{ H}_2\text{O} \\
 \hline
 100,00\%
 \end{array}$$

Die Werte wurden aus einem bei D'Ans (3) angeführten Diagramm in Mole Na_2Cl_2 sowie CaCl_2 entnommen und auf Gew. % umgerechnet.

Rechnung I

Die CaCl_2 - NaCl -Lösung trifft auf Carnallitit unter Bildung eines Hartsalzes mit 20% KCl und einer Lösung Q_{83} mit 1,54% NaCl; 5,17% KCl; 29,15% MgCl_2 ; 1,05% MgSO_4 und 63,09% H_2O (D'Ans (3)).

$$\begin{array}{l}
 0 \text{ g} \left(\underbrace{\frac{6\%}{\text{CaSO}_4} + \frac{6\%}{\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}_{\text{Unlösliches}} + \underbrace{\frac{28\%}{\text{NaCl}} + \frac{16,10\%}{\text{KCl}} + \frac{20,56\%}{\text{MgCl}_2} + \frac{23,34\%}{\text{H}_2\text{O}}}_{\text{Carnallit}} \right) \\
 \hline
 \text{Carnallitgestein} \\
 + z \left(\underbrace{\frac{10,70\%}{\text{CaCl}_2} + \frac{18,78\%}{\text{NaCl}} + \frac{70,52\%}{\text{H}_2\text{O}}}_{\text{zugeführte Lösung}} \right) = a \cdot \text{CaSO}_4 + b \cdot \text{KCl} + c \cdot \text{NaCl} \\
 \hline
 + d \cdot \text{CaCl}_2 + w \left(\underbrace{\frac{1,05\%}{\text{MgSO}_4} + \frac{1,54\%}{\text{NaCl}} + \frac{5,17\%}{\text{KCl}} + \frac{29,15\%}{\text{MgCl}_2} + \frac{63,09\%}{\text{H}_2\text{O}}}_{\text{Lösung } Q_{83}} \right)
 \end{array}$$

Für die Verbindungen wurden die prozentualen Anteile der Kationen und Anionen eingesetzt, z. B. für CaSO_4 29,44% Ca und 70,56% SO_4 , und dann die Gleichung nach Na, K, Mg, Ca, Cl, SO_4 und H_2O aufgelöst.

Bei der Bildung einer Lösung Q_{83} bleibt auf der rechten Seite der Gleichung ein Rest nicht umgesetztes CaCl_2 zurück. Das ist natürlich nur rein theoretisch zu verstehen. In Wirklichkeit wird sich dieses CaCl_2 noch mit dem MgSO_4 der Q-Lösung zu CaSO_4 und MgCl_2 umsetzen. Zu dem CaSO_4 des entstandenen Hartsalzes ist diese kleine Menge Calciumsulfat noch hinzuzufügen, während die äquivalenten Mengen MgSO_4 und MgCl_2 von der Q-Lösung abgezogen bzw. zugezählt werden müssen. Zur Vereinfachung der Rechnungen wird weiterhin auf Grund seiner geringen Löslichkeit das bereits vorhandene bzw. sekundär gebildete CaSO_4 stets im Bodenkörper fixiert. Nach dieser

Rechnung setzen sich 100 g Carnallit mit 39,53 g CaCl_2 -NaCl-Lösung zu 57,17 g Hartsalz und 82,38 g Lösung um.

Das Hartsalz und die entstandene Lösung würden folgende Zusammensetzung haben:

Hartsalz			Lösung		
Verbindung	Gramm	Gew. $\frac{0}{100}$	Verbindung	Gramm	Gew. $\frac{0}{100}$
KCl	11,84	20,71	KCl	4,25	5,16
NaCl	34,15	59,73	NaCl	1,27	1,54
CaSO_4	10,18	17,81	MgCl_2	24,20	29,38
Unlösliches	1,00	1,75	MgSO_4	0,64	0,77
Summe . .	57,17	100,00	H_2O	52,02	63,15
			Summe . .	82,38	100,00

Die entstandene Lösung weicht in ihrer Zusammensetzung durch die Umsetzung des restlichen CaCl_2 nur unwesentlich von einer Q_{83} -Lösung ab. Der Anteil „Unlösliches“ im Ausgangscarnallit wurde für die Rechnung mit zu dem CaSO_4 des Carnallits gezählt und damit vollständig auf der rechten Seite der Gleichung in das entstandene Hartsalz übernommen.

Rechnung II

Neue CaCl_2 -NaCl-Lösung dringt in das Kalilager ein und setzt sich unter anderem auch mit dem bereits gebildeten Hartsalz der Rechnung I um, bis schließlich eine Anhydrit-Halit-Vertaubung entsteht. Im folgenden Beispiel wird berechnet, wieviel Anhydrit-Halit aus den 57,17 g Hartsalz der Rechnung I entstehen müßten, wenn die zugeführte Lösung gerade zur Auflösung des KCl ausreicht. Das Calciumchlorid geht dabei ohne Umsetzung in die entstehende Lösung über.

$$\begin{array}{c}
 17 \text{ g} \left(\underbrace{\frac{20,71\%}{\text{KCl}} + \frac{59,73\%}{\text{NaCl}} + \frac{19,56\%}{\text{CaSO}_4 + \text{Unlösliches}}}_{\text{Hartsalz}} \right) + z \left(\underbrace{\frac{10,70\%}{\text{CaCl}_2} + \frac{18,78\%}{\text{NaCl}} + \frac{70,52\%}{\text{H}_2\text{O}}}_{\text{zugeführte Lösung}} \right) \\
 \\
 = \underbrace{a \cdot \text{CaSO}_4 + b \cdot \text{NaCl}}_{\text{Anhydrit-Halit-Vertaubung}} + w \left(\underbrace{\frac{9,56\%}{\text{CaCl}_2} + \frac{14,97\%}{\text{KCl}} + \frac{12,51\%}{\text{NaCl}} + \frac{62,96\%}{\text{H}_2\text{O}}}_{\text{entstehende Lösung}} \right)
 \end{array}$$

Aus den 57,17 g Hartsalz und 70,62 g CaCl_2 -NaCl-Lösung entstehen 48,70 g Anhydrit-Halit sowie 79,10 g einer CaCl_2 -KCl-NaCl-Lösung obiger Zusammensetzung. Der Anhydrit-Halit enthält im einzelnen:

Verbindung	Gramm	Gew. %
NaCl	37,52	77,04
CaSO ₄	10,18	20,90
Unlösliches	1,00	2,06
Summe	48,70	100,00

Die entstandene CaCl₂-KCl-NaCl-Lösung entspricht in ihrer Zusammensetzung fast einer Gleichgewichtslösung mit NaCl und KCl als Bodenkörper. Bei 80° C enthält eine solche Gleichgewichtslösung nach Untersuchungen von Ilinski, Warypaew, Gittermann und Schmidt (im Handbuch von Sdanowski usw. (46)) 11,85% CaCl₂; 14,97% KCl; 10,22% NaCl und 62,96% H₂O, bei 95° C nach Assarsson (7) 9,7% CaCl₂; 15,3% KCl; 13,3% NaCl und 61,7% H₂O. Es ist daher zulässig, mit der in Rechnung II entstandenen CaCl₂-KCl-NaCl-Lösung als Gleichgewichtslösung in die Rechnung III einzugehen. Grundsätzliche Abweichungen von den tatsächlichen Verhältnissen entstehen durch die geringen Differenzen zwischen den Gleichgewichtslösungen bei 80° C und 95° C sowie der errechneten Lösung nicht.

Rechnung III

Wenn die in Rechnung II entstandene CaCl₂-KCl-NaCl-Lösung in Carnallitgestein eindringt, wird abermals eine Umsetzung unter Bildung eines Hartsalzes mit 30% KCl und einer Q-Lösung stattfinden.

$$\begin{aligned} & \times \left(\frac{6\%}{\text{CaSO}_4 + \text{Unlösliches}} + \frac{6\%}{\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} + \frac{28\%}{\text{NaCl}} + \underbrace{\frac{16,10\%}{\text{KCl}} + \frac{20,56\%}{\text{MgCl}_2} + \frac{23,34\%}{\text{H}_2\text{O}}}_{\text{Carnallit}} \right) \\ & \quad \text{Carnallitgestein} \\ & + 79,10 \text{ g } \left(\frac{9,56\%}{\text{CaCl}_2} + \frac{14,97\%}{\text{KCl}} + \frac{12,51\%}{\text{NaCl}} + \frac{62,96\%}{\text{H}_2\text{O}} \right) \\ & \quad \text{zugeführte Lösung} \\ & = \underbrace{a \cdot \text{CaSO}_4 + b \cdot \text{NaCl} + c \cdot \text{KCl} + d \cdot \text{CaCl}_2}_{\text{Hartsalz}} \\ & + w \left(\frac{1,05\%}{\text{MgSO}_4} + \frac{1,54\%}{\text{NaCl}} + \frac{5,17\%}{\text{KCl}} + \frac{29,15\%}{\text{MgCl}_2} + \frac{63,09\%}{\text{H}_2\text{O}} \right) \\ & \quad \text{Lösung Q}_{83} \end{aligned}$$

Der auf der rechten Seite der Gleichung auftretende CaCl_2 -Gehalt wird wie in Rechnung I mit dem MgSO_4 der Q_{83} -Lösung umgesetzt. Die in Rechnung II entstandenen 79,10 g CaCl_2 -KCl-NaCl-Lösung vermögen 178,93 g Carnallitit unter Bildung von 110,76 g Hartsalz und 147,27 g Lösung umzusetzen. Das Hartsalz und die entstandene Lösung würden sich wie folgt zusammensetzen:

Hartsalz			Lösung		
Verbindung	Gramm	Gew. %	Verbindung	Gramm	Gew. %
KCl	33,03	29,82	KCl	7,62	5,17
NaCl	57,72	52,11	NaCl	2,27	1,54
CaSO_4 . . .	18,22	16,45	MgCl_2 . . .	43,28	29,39
Unlösliches	1,79	1,62	MgSO_4 . . .	1,14	0,77
Summe . .	110,76	100,00	H_2O	92,96	63,13
			Summe . .	147,27	100,00

Die vorliegenden Rechnungen beweisen einmal die Bildung von Calciumsulfat durch Einwirkung CaCl_2 -haltiger Erdölwässer auf einen kieseritführenden Carnallitit. Gleichzeitig mit dem CaCl_2 wird jedoch auch das SrCl_2 der Erdölwässer mit dem Kieserit nach der auf Seite 173 angeführten Reaktion unter Ausscheidung von Cölestin umgesetzt. Es darf daher mit Sicherheit angenommen werden, daß der Cölestin im anhydritischen Hartsalz und in den Vertaubungen des Südharzbezirktes wenigstens zum Teil sekundär gebildet worden ist. Darüber hinaus wird auch der bei der Eindunstung des Zechsteinmeeres im Stadium der Kalisalzkrystallisation primär ausgeschiedene Cölestin mit in das Hartsalz und den Anhydrit-Halit übernommen worden sein, so daß die heute zu beobachtenden Cölestingehalte in diesen Salzgesteinen auf zwei genetische Prozesse zurückzuführen sind, wobei sowohl primäre als auch sekundäre Bildungen nebeneinander vorkommen können.

Die geschilderten genetischen Prozesse lassen sich auch mit Hilfe der Sr/Ca-Quotienten für kieseritischen und anhydritischen Carnallitit, Hartsalz und Anhydrit-Halit anschaulich zum Ausdruck bringen. Wie aus Tabelle 12 hervorgeht, ist der kieseritische Carnallitit das Gestein mit dem höchsten Sr/Ca-Quotienten. Bei der Umsetzung des Kieserits dieses Gesteins in Anhydrit wird im Sr/Ca-Quotienten der Calciumwert erhöht, während der Strontiumwert durch die im Vergleich zur CaSO_4 -Bildung viel geringeren sekundären Cölestingehalte nicht im gleichen Verhältnis vergrößert wird. Demzufolge muß der Sr/Ca-Quotient im Hartsalz und Anhydrit-Halit kleiner werden, wie es auch an den natürlichen Proben zu beobachten ist. Die Zuführung von sekundärem Strontiumsulfat zu dem bereits vorhandenen primären Cölestin läßt sich auch rechnerisch mittels der absoluten Strontiumgehalte in folgender Weise belegen.

Nach Rechnung I werden 39,53 g CaCl_2 -NaCl-Lösung zur Umwandlung von 100 g kieseritischem Carnallit in 57,17 g anhydritisches Hartsalz benötigt. Bei Berücksichtigung der Strontiumkonzentration des Erdölwassers der Bohrung Langensalza (Tab. 14) enthalten die 39,53 g CaCl_2 -NaCl-Lösung 0,054 g Sr, während der Strontiumgehalt in 100 g kieseritischem Carnallit 0,030 g Sr beträgt (Tab. 13). Diese 0,030 g Sr des Carnallits und die 0,054 g Sr der Umbildungslösung werden als SrSO_4 in das entstehende Hartsalz übernommen. In den 57,17 g Hartsalz sind dann 0,084 g Sr oder 0,15% Sr bzw. 0,31% SrSO_4 enthalten. Dieser errechnete Wert stimmt mit den 0,14% Sr bzw. 0,29% SrSO_4 des natürlichen Hartsalzes im Südharz gut überein (Tab. 13). Nach der vorliegenden Rechnung besteht das SrSO_4 des Hartsalzes im Südharz zu rund $\frac{1}{3}$ aus primärem und zu rund $\frac{2}{3}$ aus sekundärem Cölestin.

Im anhydritischen Carnallit ist der ursprünglich vorhandene Kieserit ebenfalls durch CaCl_2 -haltige Gleichgewichtslösungen in Anhydrit umgewandelt worden, ohne daß der Carnallit zersetzt worden ist. Dabei ist ebenfalls sekundär Cölestin abgeschieden worden, wie die Übereinstimmung der Sr/Ca-Quotienten von Hartsalz und des anhydritischen Carnallits zeigt (Tab. 12).

6.3 Möglichkeiten einer sekundären Bildung von Cölestin im Staßfurt-Steinsalz des Südharzbezirkes

Mit der Einwirkung CaCl_2 - SrCl_2 -haltiger Umbildungslösungen auf die Salzablagerungen im Südharzbezirk läßt sich auch das Auftreten von Cölestin im Staßfurt-Steinsalz erklären. Zunächst soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß nach den Berechnungen im Abschnitt 6.1 Cölestin hauptsächlich erst im Stadium der Kalisalzausscheidungen primär zu erwarten ist und höchstens vereinzelt in den Steinsalzaablagerungen. Das seltene Auftreten von Cölestin im Staßfurt-Steinsalz der Bohrungen Gröna II und IV erbrachte die Bestätigung für diese Ansicht.

Bevor die CaCl_2 - SrCl_2 -haltigen Lösungen aus dem Hauptdolomit in die Hangendschichten aufstiegen, mußten sie vor dem Eindringen in das Kalilager zunächst den Basalanhydrit und das Staßfurt-Steinsalz passieren und haben dabei sicherlich noch etwas CaSO_4 aufgenommen. Die SO_4^{--} -Ionen reagierten mit dem SrCl_2 unter Bildung von SrSO_4 . Die sekundäre Cölestinbildung im Staßfurt-Steinsalz kann nun in folgender Weise stattgefunden haben. Bekanntlich sind in nicht an NaCl gesättigten Lösungen größere Mengen SrSO_4 löslich als in NaCl-gesättigten (Tab. 17). Nach den Analysen der Tabelle 14 lag die NaCl-Konzentration der Erdölwässer während des Eindringens in die Liegend-schichten des Staßfurt-Steinsalzes etwas unter dem Sättigungswert bei

bestimmtem CaCl_2 -Gehalt. Erst beim weiteren Aufstieg durch das Steinsalz nahmen die Lösungen NaCl bis zur Sättigung auf, was vermutlich mit einer Abnahme der Löslichkeit von SrSO_4 und CaSO_4 verbunden war und schließlich zu einer möglichen Cölestin- und Calciumsulfatabscheidung führte. Wenn nun die Sättigung der Erdölwässer an NaCl etwa in den mittleren Teilen des Staßfurt-Steinsalzes erreicht war, stellten sich dort und in den höher gelegenen Steinsalzhorizonten die Bedingungen für eine sekundäre Cölestinbildung ein. Weiterhin sollte noch eine zweite Möglichkeit für die Bildung von sekundärem Cölestin im Staßfurt-Steinsalz in Erwägung gezogen werden. Wie in Abschnitt 6.2 erläutert, entstehen bei der Umbildung eines primären Carnallitits MgCl_2 - MgSO_4 -haltige Lösungen. Es ist nun ohne weiteres denkbar, daß ein Teil dieser MgCl_2 -Lösungen auch in die Hangendschichten des Staßfurt-Steinsalzes eindrang. Wenn die MgCl_2 - MgSO_4 -haltigen Lösungen dort auf CaCl_2 - SrCl_2 -führende Erdölwässer trafen, schieden sich sowohl sekundäres Calciumsulfat als auch Strontiumsulfat aus. Da die stark CaCl_2 - SrCl_2 -haltigen Lösungen ausschließlich im Südharz und nicht im Magdeburg-Halberstädter Revier vorkommen, wäre damit eine geochemische Erklärung für das Auftreten von Cölestin im Staßfurt-Steinsalz des Südharzes bzw. die fast vollständige Abwesenheit dieses Minerals im Staßfurt-Steinsalz von Bernburg-Gröna gegeben. Dieser Befund deckt sich auch mit dem vom Verfasser vor einigen Jahren festgestellten Unterschied zwischen den Gehalten einiger Metallspurenelemente im Staßfurt-Steinsalz des Südharzbezirkes und von Bernburg-Gröna (27). Damals wurden die höheren Spurenelementkonzentrationen im Staßfurt-Steinsalz des Südharzbezirkes ebenfalls mit der Einwirkung von Erdölbegleitwässern auf das Kalilager in Zusammenhang gebracht.

6.4 Geochemische Zusammenhänge zwischen den im Südharzbezirk auftretenden Salzlösungen verschiedener chemischer Zusammensetzung

Ausgehend von den bisherigen Hinweisen über die geochemischen Beziehungen zwischen der Anhydrit- und Cölestinbildung lassen sich die in einigen Südharz-Kaliwerken auftretenden Laugen verschiedener chemischer Zusammensetzung und die aus dem Hauptdolomit stammenden Erdölbegleitwässer in einen genetischen Zusammenhang bringen. Die Analysenwerte der an dieser Stelle besprochenen Laugen sind vollständig in Tabelle 14 enthalten.

Aus dem Kaliwerk Bischofferode wurde eine Kluftlauge untersucht, die relativ wenig NaCl und KCl , dagegen aber viel MgCl_2 enthielt. Es war naheliegend, die bei der Hartsalzbildung im Rechnungsgang I bzw. III entstehende Lösung einmal der Kluftlauge gegenüberzustellen, wie das in Tabelle 18 erfolgt.

Tabelle 18

Prozentuale Zusammensetzung einer Lösung Q bei 25° C, der Kluftlauge aus Bischofferode bei 20° C und einer bei der Hartsalzbildung im Rechnungsgang I entstehenden Lösung, bezogen auf 83° C

Verbindung	Lösung Q (25° C) Gew. %	Kluftlauge Bischofferode (20° C) Gew. %	Entstehende Lösung in Rechnung I (83° C) Gew. %
KCl	3,55	4,08	5,16
NaCl	1,10	2,82	1,54
MgCl ₂	24,65	24,29	29,38
MgSO ₄	2,20	0,42	0,77
CaSO ₄	—	0,14	—
Spurenelemente . . .	—	0,41	—
H ₂ O	68,55	67,84	63,15
Summe	100,00	100,00	100,00

Auffallend ist die annähernde Übereinstimmung zwischen den Hauptkomponenten der Kluftlauge und der Lösung aus Rechnung I. Zu beachten ist, daß die Zusammensetzung der letzteren sich auf 83° C bezieht, so daß der höhere KCl- und MgCl₂-Wert dieser Lösung damit seine Erklärung findet. Die Werte der Kluftlauge beziehen sich dagegen auf eine Temperatur von etwa 20° C. Bei normaler Temperatur müßte die Lösung aus Rechnung I etwa die Zusammensetzung einer Lösung des Punktes Q bei 25° C haben. Vergleicht man die Werte einer solchen Lösung Q bei 25° C mit den entsprechenden Daten der Kluftlauge, so ist bis auf den MgSO₄-Gehalt eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Die im Vergleich zur theoretischen Q-Lösung zu niedrigen MgSO₄-Gehalte der Laugen aus Bischofferode und der Rechnung I werden verständlich, wenn man berücksichtigt, daß — wie in den Gleichungen für die Hartsalzentstehung zum Ausdruck kommt — überschüssiges CaCl₂ noch einen Teil des MgSO₄ aus der Q-Lösung umgesetzt hat.

Aus diesen Überlegungen heraus kann bereits auf Grund des MgSO₄-Gehaltes vermutet werden, daß die Kluftlauge sehr wahrscheinlich ein Teil des bei der Einwirkung auf Carnallit veränderten Erdölwassers ist und nicht etwa der Rest einer primären Eindunstungslösung des Zechsteinmeeres. Diese Vermutung wird durch Einbeziehung der Spurenelemente Strontium, Brom und Lithium in diese Überlegungen bestätigt.

Wenn die Kluftlauge von Bischofferode genetisch mit dem durch die Carnallititzersetzung chemisch veränderten Erdölwasser zusammenhängt, muß das CaCl₂ und SrCl₂ vollständig aus der Lösung durch Umsetzung mit dem Kieserit entfernt sein. Das trifft tatsächlich sowohl für das CaCl₂ wie auch für SrCl₂ zu, wobei der Strontiumgehalt in der

Kluftlauge rund 200 mal kleiner ist als im Erdölwasser der Bohrung Langensalza.

Auch der Bromgehalt spricht für einen genetischen Zusammenhang zwischen Erdölwasser und Kluftlauge. Wie aus Tabelle 14 zu ersehen ist, enthält das Erdölwasser der Bohrung Langensalza 0,22% Br. Diese Brommenge ist also bereits in der zugeführten CaCl_2 -NaCl-Umbildungslösung vorhanden. Darüber hinaus befindet sich aber auch im Carnallitit Brom, welches ebenfalls zum Teil bei der Hartsalzbildung in die entstehende Lösung geht. Nach Baar (9) enthält der in Rechnung I und III eingesetzte Carnallitit 0,4% Br. Mit Hilfe der von Kühn (36) angegebenen Formel 1 ist es möglich, den Bromgehalt der entstehenden Lösung zu berechnen. Nach Rechnung I setzen sich 39,53 g CaCl_2 -NaCl-Lösung mit 0,22% Br und 100 g Carnallitit mit 0,4% Br zu 82,38 g Lösung mit einem errechneten Bromgehalt von 0,37% um. Im Vergleich dazu beträgt der Bromgehalt der natürlichen Kluftlauge 0,38%. Diese gute Übereinstimmung der beiden Werte rechtfertigt damit die Annahme geochemischer Beziehungen zwischen Kluftlauge und Erdölwasser.

Schließlich soll noch kurz auf den Lithiumgehalt der Kluftlauge (0,027%) und des Erdölwassers der Bohrung Langensalza (0,014%) eingegangen werden. Es wäre möglich, mit Hilfe des hohen Lithiumgehaltes der Kluftlauge für eine primäre Restlösung aus dem letzten Eindunstungsstadium des Zechsteinmeeres zu argumentieren. Relativ hohe Lithiumgehalte treten jedoch auch in den vier untersuchten CaCl_2 -haltigen Lösungen auf (Tab. 14). Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die Herkunft des in der Kluftlauge von Bischofferode enthaltenen Lithiums ebenfalls im Erdölwasser zu suchen ist. Ausgehend vom Lithiumgehalt der Wasserprobe Langensalza müßten in den 82,38 g Lösung der Rechnung I theoretisch 0,0055 g $\text{Li} = 0,007\%$ Li enthalten sein. Diesem Wert steht ein Lithiumgehalt von 0,027% Li in der Kluftlauge gegenüber, das ist etwa das Vierfache der theoretischen Konzentration. Die Differenz ist nicht so groß, daß sie gegen einen geochemischen Zusammenhang zwischen Erdölwasser und Kluftlauge spricht. Dagegen führen vorwiegend NaCl-haltige Lösungen — wie z. B. die Laugen Nr. I und II des Kaliwerkes Bischofferode — etwa 170 mal weniger Lithium als die Kluftlauge. Aus dem Staßfurt-Steinsalz und dem Kalilager kann eine Umbildungslösung kein Lithium aufnehmen, wie die Löselaugung des Kaliwerkes Bischofferode beweist. Da in einem hartsalzverarbeitenden Werk die Löselaugung ständig im Kreis geführt wird, müßte im Falle des Vorhandenseins von Lithium in Kalisalzen dort am ehesten eine Anreicherung des Elementes festzustellen sein.

Bei den im Grubenfeld Sollstedt-Craja austretenden Laugen Nr. III und IV mit durchschnittlich 30 g CaCl_2 1000 ml handelt es sich um Lösungen, deren primäre Zusammensetzung etwa dem Erdölwasser der Bohrung Kirchheilingen II entsprechen dürfte. Bei dem Aufstieg

solcher Wässer durch das Staßfurt-Steinsalz und das Kalilager nahmen die Lösungen besonders NaCl und KCl auf, dagegen kaum $MgCl_2$. Letzteres läßt den Schluß zu, daß die im Grubenfeld Sollstedt aus dem Liegenden austretenden Laugen Nr. III und IV bei ihrem Aufstieg nicht mit Carnallit in Berührung kamen.

Weiterhin sind noch die stark NaCl-haltigen Laugen Nr. I und II von Bischofferode zu nennen. Aus ihrer Zusammensetzung an Hauptkomponenten und den niedrigen Strontium-, Brom- und Lithiumgehalten ist eindeutig zu ersehen, daß sie weder mit Erdölwässern noch den genetisch mit ihnen in Verbindung stehenden Lösungen — etwa wie die Kluftlauge Bischofferode — in Zusammenhang stehen. Laugen dieser Art kommen im Südharzbezirk möglicherweise nicht direkt aus dem Liegenden, sondern stehen eventuell mit Zuflüssen aus dem Hangenden in Verbindung.

Zusammenfassend lassen sich aus den im Südharzbezirk auftretenden Laugen und Erdölwässern folgende genetische Zusammenhänge ersehen.

Erdölwässer verändern sich bei der Umsetzung mit einem kieseritischen Carnallit in Richtung einer Q-Lösung. Diese Lösungen werden charakterisiert durch etwas niedrigere $MgSO_4$ -Werte als theoretisch der Lösung Q entspricht, ferner durch hohe Brom- und Lithiumgehalte sowie Spuren von Strontium. Während das Lithium ausschließlich aus Erdölwässern stammt, wird das Brom sowohl mit den Ölwässern zugeführt als auch bei der Carnallitzersetzung von der entstehenden Lösung aufgenommen.

$CaCl_2$ -haltige Salzlösungen vom Typ Sollstedt sind ebenfalls Erdölwässer, die bei ihrem Aufstieg aus dem Liegenden ins Hangende vorwiegend NaCl und etwas KCl aufgenommen haben.

Salzlösungen mit hohen NaCl-Konzentrationen und sehr niedrigen Lithium-, Brom- und Strontiumgehalten deuten eine mögliche Herkunft aus dem Hangenden an.

Schließlich soll an dieser Stelle noch darauf hingewiesen werden, daß eine in der vorliegenden Form vorgenommene genetische Beurteilung der Laugen dem Kalibergbau wichtige Hinweise zur richtigen Beurteilung der in der Lagerstätte austretenden Salzlösungen geben kann, wobei die Spurenelementanalyse in stärkerem Maße als bisher angewendet werden sollte.

6.5 Betrachtungen zur Entstehung der $CaCl_2$ - $SrCl_2$ -haltigen Umbildungslösungen

Zwischen Salzlagerstätten und Erdöl bestehen enge genetische Beziehungen, deren Bedeutung für die Erörterung salzlagerstättenkundlicher Fragen besonders von Borchert (12) (14) erkannt wurde. Das trifft auch für die geologischen Verhältnisse der Zechstein-

ablagerungen des Südharzbezirkes zu, wo vor allem die geochemischen Zusammenhänge zwischen salinaren Schichten und Erdölbegleitwässern mehr als bisher beachtet werden sollten. Ein Eindringen von Ölwässern in das Kalilager des Südharzbezirkes vermuten unter anderem Baar (9) auf Grund des Auftretens von blauem Steinsalz neben farblosem Sylvin und Herrmann (27) (28) in Anbetracht der Verteilung von Blei, Kupfer und Mangan im Carnallit, Hartsalz und Anhydrit-Halit des Kalilagers. Aus den vorliegenden Untersuchungen über die Strontiumverteilung ist eindeutig zu entnehmen, daß die CaCl_2 - SrCl_2 -Gehalte der Umbildungslösungen an Erdölbegleitwässer gebunden sind. Nicht restlos klar ist dagegen die Herkunft des Strontiums in den CaCl_2 -haltigen Lösungen und die mengenmäßige Beteiligung von Gips-Anhydrit-Metamorphosewässern neben Ölwässern an der Umbildung des Kalilagers.

Kühn und Baar (37) nehmen an, daß die Einwirkung von MgCl_2 -Lösungen aus dem Kalilager auf das Calciumkarbonat des Hauptdolomits zur Entstehung von CaCl_2 -haltigen Lösungen geführt hat. Bei dieser Reaktion wäre zu erwarten, daß sich gleichzeitig auch das in den CaCl_2 -Wässern vorhandene SrCl_2 bildet. Nun sind die Strontiumgehalte im Hauptdolomit jedoch so niedrig, daß mit ihnen keinesfalls die SrCl_2 -Konzentration in den Ölwässern erklärt werden kann. Andererseits ist es eine Tatsache, daß Wässer mit höheren CaCl_2 -Gehalten vorwiegend im Verbreitungsgebiet des Hauptdolomits (Südharzbezirk) vorkommen und nicht im Magdeburg-Halberstädter Bezirk. Es besteht also zweifellos ein genetischer Zusammenhang zwischen dem Hauptdolomit und den CaCl_2 -Gehalten der dort vorkommenden Ölwässer.

Von Interesse sind in diesem Zusammenhang auch die Lithiumgehalte der vier CaCl_2 -Lösungen. Sie enthalten durchschnittlich 0,0130% Li (Tab. 14). Diese Lithiumgehalte können unter keinen Umständen bei der Auflösung irgendwelcher Salze der Staßfurt-Serie in die Lösung gelangt sein. Bekanntlich wird Lithium in kein Salzmineral isomorph eingebaut, so daß sich dieses Element bei der Eindunstung des Zechsteinmeeres in den Restlösungen anreichern mußte. Es ist kaum denkbar, daß diese Restlösungen in den Hauptdolomit abgesunken sein sollen und somit den erhöhten Lithiumgehalt der Ölwässer verursacht haben. Viel wahrscheinlicher ist, daß die Erdölbegleitwässer mit ihren gesamten außerordentlich hohen Spurenelementgehalten doch genetisch mit einer Bitumenfazies während der Dolomitbildung zusammenhängen und nicht mit Lösungen, die aus dem Kalilager in die Liegend-schichten abgewandert sind. Das würde bedeuten, daß nicht unbedingt MgCl_2 -haltige Lösungen die Bildung des CaCl_2 aus dem Calciumkarbonat des Hauptdolomits (Kühn und Baar (37)) bzw. dem Calciumkarbonat im Grauen Salzton (Streck (47)) bewirkt haben. Theoretisch lassen sich zwar auf diese Weise die CaCl_2 -Gehalte der Lösungen erklären, nicht aber deren Strontium- und Lithiumkonzentrationen.

Eine endgültige genetische Deutung der Spurenelemente in den Ölwässern des Südharzbezirkes wird jedoch erst nach weiteren Untersuchungen möglich sein.

Ebenfalls nicht ganz eindeutig ist die Frage zu beantworten, ob neben den Erdölwässern noch größere Mengen von Gips-Anhydrit-Metamorphosewässern an der Umbildung der Lagerstätte beteiligt waren. Sicher ist zunächst, daß das CaSO_4 des Basalanhydrits unter allen Umständen primär als Gips zur Ablagerung gelangte (B o r c h e r t und B a i e r (13) und Abschnitt 6.6 dieser Arbeit). Ausschlaggebend ist jedoch, ob die Dehydratation von Gips bereits vor oder erst nach der Entstehung des Kalilagers erfolgte. Wenn die Umwandlung Gips-Anhydrit bereits zum größten Teil vor der Kalisalzablagerung stattgefunden hat und dabei gleichzeitig das freigewordene Kristallwasser in die Hangendschichten abwanderte, können die Gips-Anhydrit-Wässer nicht mehr in dem bisher angenommenen Umfang für die Umwandlungen im Kalilager des Südharzbezirkes verantwortlich gemacht werden. Außerdem konnten die Gips-Anhydrit-Wässer auch nicht die chemische Zusammensetzung annehmen, welche für die Umbildung eines kieseritischen Carnallitits in ein anhydritisches Hartsalz bezüglich des CaCl_2 -Gehaltes gefordert werden muß. Aus diesem Grunde sollte die Annahme gerechtfertigt sein, daß die Gips-Anhydrit-Metamorphose einschließlich der Abwanderung des freigewordenen Kristallwassers in die Hangendschichten bereits vor der Ausscheidung des kieseritischen Carnallitits im wesentlichen abgeschlossen war. Die eigentliche Umbildung des Kalilagers ist auf das Eindringen CaCl_2 - SrCl_2 -haltiger Erdölbegleitwässer zurückzuführen, wobei durchaus noch die letzten Reste der Gips-Anhydritwässer mit aufgestiegen sein können.

6.6 Die isomorph in Anhydrit eingebauten Strontiumgehalte und das Problem der Gips-Anhydrit-Metamorphose

In diesem Abschnitt soll festgestellt werden, ob die Strontiumgehalte für eine Diskussion des Gips-Anhydrit-Fragenkomplexes herangezogen werden können. Zunächst ist zu bemerken, daß Angaben über die Höhe des Gesamtstrontiumgehaltes im Untersuchungsmaterial keinerlei Rückschlüsse auf die primäre Abscheidung von Gips oder Anhydrit in bestimmten Stadien der Salzlagerstättenentstehung bzw. -umbildung zulassen, da das Strontium teils isomorph in Anhydrit eingebaut ist und teils als Cölestin vorkommt. Ein Kriterium für eine primäre Gips- bzw. Anhydritabscheidung könnten jedoch nur die isomorph in Calciumsulfat eingebauten Strontiumgehalte sein, wenn von der Feststellung N o l l s (41) ausgegangen wird, daß mehr Strontium in das Anhydritgitter eingeht als in das von Gips.

Untersuchungen an über 100 Anhydritproben haben gezeigt, daß die Anhydrite der salinaren Zechsteinablagerungen ausnahmslos isomorph eingebautes Strontium enthalten. Es spielt dabei keine Rolle, ob das Calciumsulfat im Basalanhydrit gesteinsbildend oder im Kaliflöz Staßfurt in Paragenese mit anderen Mineralien auftritt. In der Abbildung 3 sind die Sr/Ca-Quotienten der Gesamtstrontiumgehalte den auf das isomorph eingebaute Strontium bezogenen Sr/Ca-Verhältnissen gegenübergestellt. Wie aus Abbildung 3 und Tabelle 12 ersichtlich ist, steigen die isomorph in Anhydrit eingebauten Strontiumgehalte vom Basalanhydrit bis zu dem im Kalilager vorkommenden Calciumsulfat deutlich an. Allerdings sind die Unterschiede nicht groß. Im Anhydrit der Vertaubungszonen des Kalilagers sind im Durchschnitt nur 0,11% Sr mehr eingebaut als im Basalanhydrit. Zwischen der Höhe des Gesamtstrontiumgehaltes in den verschiedenen Salzschichten und der isomorph in Anhydrit enthaltenen Strontiummenge besteht kein bestimmtes Zahlenverhältnis.

Zur Erklärung dieser Tatsache wären Untersuchungen über die Zusammensetzung von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — SrSO_4 - und CaSO_4 — SrSO_4 -Mischkristallen bei der Kristallisation von CaSO_4 aus strontiumhaltigen wäßrigen Lösungen notwendig. Experimentell sind derartige Untersuchungen jedoch schwer durchführbar — besonders was die Kristallisation von Anhydrit aus Lösungen anbetrifft — weil der Übergang von Gips in Anhydrit nur sehr langsam vonstatten geht. Trotzdem ist es möglich, unter Berücksichtigung physikalisch-chemischer und geochemischer Beobachtungen die isomorph in Anhydrit eingebauten Strontiumgehalte in beschränktem Umfang für eine Erörterung des Gips-Anhydrit-Problems heranzuziehen.

Zunächst ist zu überlegen, welche Bedeutung die verschiedenen stabilen Umwandlungspunkte $\text{Gips} \leftrightarrow \text{Anhydrit}$ für Lösungen mit NaCl-, KCl- und MgCl_2 -Gehalten für die Beurteilung von Calciumsulfatausscheidungen aus salinaren Lösungen haben. Nach Untersuchungen von Hill (30), Posnjak (42) sowie D'Ans und Mitarbeitern (5) liegt der Umwandlungspunkt Gips-Anhydrit bei 42° C. In einer gesättigten NaCl-Lösung wird der Umwandlungspunkt auf 18° C erniedrigt (5). Autenrieth (8) stellte fest, daß im NaCl-KCl-gesättigten System Gips unterhalb 13° C stabiler Bodenkörper wird und bei gleichzeitiger Gegenwart von 30 Mol. MgCl_2 /1000 Mole H_2O sogar schon bei etwa 10° C. In allen Fällen wurden die Umwandlungspunkte durch Löslichkeitsbestimmungen und thermodynamische Berechnungen ermittelt, da die Einstellung eines stabilen Gleichgewichts im Bodenkörper außerordentlich langsam verläuft. In vielen Arbeiten wird immer wieder auf die große Beständigkeit von Gips auch bei höheren Temperaturen und in stärker konzentrierten Salzlösungen hingewiesen, obwohl der Gips in diesen Bereichen metastabil ist. Conley und Bundy (22) erwähnen, daß feinsten Gips in Gegenwart einer gesättigten NaCl-

Lösung bei Zimmertemperatur über einen Zeitraum von 6 Monaten unverändert blieb. Anhydrit, der zu dieser Lösung hinzugefügt wurde, verwandelte sich in Gips. Auch bei Erhöhung der Temperatur auf 60° C konnte nach 3 Wochen keine Umwandlung des Gipses in Anhydrit beobachtet werden. Das gleiche Resultat wurde bei Experimenten mit gesättigten MgCl_2 -, CaCl_2 -, Na_2SO_4 - und Meerwasserlösungen erhalten. B o r c h e r t (14) beobachtete, daß in einer bis zur Bischofitausscheidung konzentrierten Meerwasserlösung auch nach dreijährigem Stehen die in der Lösung schwimmenden Gipskristalle sich noch nicht in Anhydrit umgewandelt hatten. Schließlich soll noch auf die Untersuchungen von M u r s a j e w (38) verwiesen werden, welcher in rezenten Lagunen und Salzseen in der UdSSR nirgends eine primäre Sedimentation von Anhydrit beobachtete.

Die Beständigkeit des Gipses im stabilen Existenzbereich von Anhydrit wird bestätigt durch die Versuche von C o n l e y und B u n d y (22) über die Beschleunigung der Hydratation des Anhydrits mittels Lösungsgenossen. Besonders Alkalisulfate (sog. „Aktivatoren“) beschleunigen den Übergang von Anhydrit in Gips. Die Anwesenheit von „aktivierend“ wirkenden Kationen — wie sie im Meerwasser vorhanden sind — verhindern daher eine Bildung von Anhydrit. C o n l e y und B u n d y folgern aus ihren Untersuchungsergebnissen, daß eine Ausfällung von Anhydrit aus dem Seewasser unwahrscheinlich ist und die Anhydritbildung erst nach Überdeckung des Gipses mit anderen Sedimenten einsetzt.

Aus allen diesen Angaben ergibt sich, daß mit den stabilen Umwandlungspunkten Gips-Anhydrit keinesfalls eine primäre Anhydritabscheidung in bestimmten Stadien eines salinaren Zyklus ausreichend begründet werden kann. Vielmehr muß aus dem Vorhergesagten der Schluß gezogen werden, daß nicht nur die Anhydritschichten (z. B. Basalanhydrit) primär als Gips abgelagert wurden, sondern auch das mit Halit verwachsene Calciumsulfat in den Steinsalzablagerungen (z. B. Staßfurt-Steinsalz).

Bekanntlich kommt im Südharz Anhydrit auch noch im Kalilager in Paragenese mit Sylvit und Halit vor. Hier interessiert die Frage, ob das Calciumsulfat bei der Umbildung des Kieserits durch CaCl_2 -haltige Lösungen gleich als Anhydrit oder zunächst ebenfalls als Gips ausgeschieden wurde. Bei seinen Untersuchungen im NaCl - KCl -gesättigten Bereich des Sechskomponentensystems K^+ , Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , SO_4^{--} (Cl^-), H_2O verfolgte A u t e n r i e t h (8) die stabilen und metastabilen Existenzfelder der möglichen Calciumsalze bei 25° C, 35° C und 55° C, wobei die 55° C-Isotherme auch auf das CaCl_2 -haltige Gebiet ausgedehnt wurde. Danach bildet sich Gips unter anderem, wenn calciumchloridhaltige Salzminerale oder -lösungen mit MgSO_4 -haltigen Lösungen im Gipsfeld zusammentreffen. A u t e n r i e t h hebt weiterhin hervor, daß bei seinen Untersuchungen von den in Betracht zu ziehenden Boden-

körpern der Anhydrit die kleinste Bildungstendenz hat, Gips dagegen die größte. Überträgt man diese Feststellungen sinngemäß auf die Bildung des Anhydrits im Kalilager durch Einwirkung calciumchloridhaltiger Lösungen auf Kieserit, so müßte sich auch dort das CaSO_4 zunächst als Gips abgeschieden haben, während erst danach die Umwandlung zu Anhydrit erfolgte.

Da das Calciumsulfat des Basalanhydrits primär als Gips ausgeschieden wurde, kann auch das in diesem CaSO_4 isomorph eingebaute Strontium als ungefährender Anhaltspunkt für die Aufnahmefähigkeit von Strontium durch Gips gelten. Bekanntlich tritt Cölestin im Basalanhydrit noch nicht auf, aber im Staßfurt-Steinsalz des Südharzbezirkes und im Kalilager. Trotz der Anwesenheit von Cölestin sind im CaSO_4 des Steinsalzes und Kalilagers die isomorph eingebauten Strontiumgehalte nur geringfügig höher als im Basalanhydrit. Das läßt vermuten, daß das CaSO_4 dieser Schichten auch als Gips ausgeschieden wurde und dadurch nicht in der Lage war, höhere Strontiummengen aufzunehmen. Unter diesen Gesichtspunkten wird eine Bestätigung der obigen Schlußfolgerungen über die Gipsausscheidung im Staßfurt-Steinsalz und dem Kalilager auf Grund des im Anhydrit isomorph enthaltenen Strontiums möglich. Ein Vergleich der Sr/Ca -Quotienten — bezogen auf das isomorph eingebaute Strontium — von Anhydrit aus einer Vertaubungszone des Kalilagers mit einem Wert von 9,7 und einem cölestinfreien Gips aus dem Indersee mit einem Wert von 11,6 zeigt, daß Gips bei seiner primären Ausscheidung durchaus die heute im Anhydrit nachzuweisenden Strontiumgehalte isomorph aufnehmen kann. Mögliche Festkörperreaktionen zwischen Anhydrit und Cölestin können die Zusammensetzung der Mischkristalle nicht nachträglich verändert haben, da solche Prozesse erst bei Temperaturen über 1000°C wirksam werden.

Für wertvolle Diskussionen und Hinweise danke ich Herrn Prof. Dr. E. Thilo und den Herren Dr. O. Braitsch, Dr. H. J. Bunge, Dipl.-Min. R. O. Hoffmann, Dr. J. Löffler, Dr. E. Mirsch, Dr. G. Müller, Dipl.-Min. P. Müller und Dr. E. Stolle. Bei der Beschaffung der Laugenproben unterstützten mich die VVB Kali in Erfurt, die Zentrale Forschungsstelle für die Kaliindustrie in Sondershausen sowie die Betriebsleitungen der Kaliwerke Bischofferode und Sollstedt-Craja. Die Erdölwässer einschließlich einiger Hauptdolomit- und Basalanhydritproben erhielt ich vom Kombinat Erdöl und Erdgas in Gommern und Gotha. Die Analysen über die in den Erdölwässern der Bohrungen Langensalza und Kirchheilingen enthaltenen Hauptbestandteile stellte mir freundlicherweise das Zentrallaboratorium des Kombinats Erdöl und Erdgas in Gommern zur Verfügung. Allen genannten Institutionen möchte ich an dieser Stelle für ihre Unterstützung bei der Beschaffung des Untersuchungsmaterials danken.

7. Zusammenfassung

1. In der vorliegenden Arbeit werden das Vorkommen und die Verteilung des Elementes Strontium innerhalb der Staßfurt-

Serie des Südharzbezirkes untersucht. Es wird festgestellt, daß Strontium in vielen Salzablagerungen in Form selbständiger Mineralien auftritt, wobei der Cölestin mengenmäßig überwiegt. Weiterhin ist Strontium isomorph in Anhydrit und Polyhalit eingebaut.

2. Das Untersuchungsmaterial umfaßt Proben aus dem Hauptdolomit, Basalanhydrit, Staßfurt-Steinsalz, Kaliflöz Staßfurt sowie Laugen, Erdölwässer und rezenten Gips. Insgesamt wurden 160 Proben analysiert, die sich auf die Kaliwerke Volkenroda-Pöthen, Sondershausen, Bleicherode, Sollstedt-Craja, Bischofferode und die Bohrungen Gröna II und IV, Urbach, Kirchheilingen I und II, Langensalza sowie den Indersee verteilen.
3. Die Entnahme der Salzproben erfolgte in Form von Handstücken. Der im Staßfurt-Steinsalz und Kalilager in Paragenese mit NaCl , KCl und $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ vorkommende Anhydrit wurde durch Auflösen der Chloridmineralien in einem Alkohol-Wasser-Gemisch isoliert. Die quantitative Bestimmung des Strontiums erfolgte nach einem flammenspektrographischen Verfahren. Die genetische Auswertung der Analysenresultate basiert auf der Grundlage des Verhältnisses $\frac{\% \text{Sr}}{\% \text{Ca}} \times 10^3$. Weiterhin wurden an über 100 Anhydritproben aus dem Basalanhydrit, dem Staßfurt-Steinsalz und dem Kalilager die Menge des in CaSO_4 isomorph eingebauten Strontiums mit Hilfe einer röntgenographischen Methode bestimmt.
4. Die Verteilung des Strontiums in der Staßfurt-Serie des Südharzbezirkes wird durch das Ansteigen des Sr Ca-Quotienten vom Hauptdolomit bis zum Kalilager charakterisiert. Cölestin tritt im Staßfurt-Steinsalz des Südharzbezirkes und im Kalilager auf. Dagegen konnte im Staßfurt-Steinsalz der Bohrungen Gröna II und IV nur vereinzelt Cölestin nachgewiesen werden. Im Hauptdolomit und Basalanhydrit ist das Strontium isomorph gebunden.
5. Bei der Eindunstung des Zechsteinmeeres konnte Cölestin hauptsächlich erst im Stadium der Kalisalzausscheidung zur Kristallisation kommen. In den unter dem Kalilager befindlichen Steinsalzschiechten dürfte daher kaum primärer Cölestin auftreten, wie das auch im Raum Bernburg-Gröna der Fall ist. Weiterhin ist der Cölestin in den Unstrutbänken des Südharzbezirkes möglicherweise ebenfalls primärer Natur. Die Steinsalzbänke wurden ursprünglich im Wechsel mit Zwischenmitteln aus einem kieseritischen Carnallitgestein abgelagert. Bei der Verdünnung der konzentrierten Lösungen durch zufließendes Meerwasser nahm auch die Löslichkeit von SrSO_4 ab, so daß mit dem NaCl der Unstrutbänke auch Cölestin primär abgelagert wurde. Eine

solche primäre Cölestinbildung im Stadium der ausschließlichen NaCl-Ausscheidung war jedoch nur möglich, wenn vorher eine Konzentrierung der salinaren Lösungen bis zur Kalisalzausscheidung stattgefunden hatte.

6. Es wird der quantitative Nachweis geführt, daß das anhydritische Hartsalz durch Einwirkung CaCl_2 -haltiger Erdölbegleitwässer auf ein primäres kieserithaltiges Carnallitgestein entstanden ist. Die CaCl_2 -Wässer enthalten auch Strontium, wobei mit zunehmendem CaCl_2 -Gehalt auch die SrCl_2 -Konzentration zunimmt. Bei der Umsetzung des Kieserits in Anhydrit durch Einwirkung der CaCl_2 -haltigen Lösungen wurde gleichzeitig das SrCl_2 zu Cölestin umgesetzt. Der im Hartsalz des Südharzbezirkes vorkommende Cölestin besteht zu rund $\frac{1}{3}$ aus primärem, zu rund $\frac{2}{3}$ aus sekundärem Cölestin.
7. Der Cölestin im Staßfurt-Steinsalz des Südharzbezirkes ist teilweise sekundärer Natur. Er wurde durch Reaktion von SO_4^{--} -Ionen mit dem SrCl_2 der Erdölwässer gebildet. Bekanntlich hat eine nicht an NaCl gesättigte Lösung zunächst eine größere Löslichkeit an SrSO_4 . Bei weiterem Auflösen von NaCl bis zur Sättigung nimmt die SrSO_4 -Löslichkeit wieder ab. Die in Erdölbegleitwässern auftretenden Strontiumgehalte sind so hoch, daß es zu einer möglichen sekundären Cölestinabscheidung in den mittleren und hangenden Teilen des Staßfurt-Steinsalzes im Südharz kommen konnte. Außerdem wird ein Teil der bei der Umbildung des Carnallitits entstandenen MgCl_2 - MgSO_4 -haltigen Lösungen auch in die Hangendgruppe des Staßfurt-Steinsalzes abgesunken sein. Beim Zusammentreffen dieser Lösungen mit CaCl_2 - SrCl_2 -haltigen Erdölwässern kam es dann ebenfalls zu CaSO_4 - und SrSO_4 -Neubildungen im Staßfurt-Steinsalz.
8. Es bestehen nachweisbare geochemische Zusammenhänge zwischen Erdölbegleitwässern und gegenwärtig in Kalilagerstätten anzutreffenden Kluftlaugen. Diese Beziehungen werden durch die Strontium-, Brom- und Lithiumgehalte der Laugen deutlich gemacht. Eine aus Bischofferode stammende Kluftlauge erwies sich als eine durch Einwirkung von Erdölwasser auf kieseritischen Carnallitit entstandene MgCl_2 -Lösung. Sie enthielt sehr wenig Strontium, dagegen viel Brom und das bereits im Erdölwasser ursprünglich vorhandene Lithium. Charakteristisch für die bei der Umbildung entstandenen MgCl_2 -Lösungen und demzufolge auch für die Kluftlauge ist weiterhin ein niedriger MgSO_4 -Gehalt, bedingt durch die Umsetzung des Calciumchlorids mit dem Magnesiumsulfat.

Auf Grund der Brom-, Strontium- und Lithiumgehalte der in Kalilagerstätten anzutreffenden Salzlösungen kann gesagt werden, ob

die Lösung aus dem Liegenden oder eventuell aus dem Hangenden kommt oder ob es sich um eine Kluftlauge handelt.

9. Die CaCl_2 -haltigen Lösungen können nicht durch Einwirkung stark MgCl_2 -haltiger Lösungen aus dem Hangenden auf den Hauptdolomit entstanden sein. Die Strontium- und Lithiumgehalte der CaCl_2 -haltigen Wässer lassen sich keinesfalls aus dem Hauptdolomit herleiten. Letztere sind wahrscheinlich mit einer während der Hauptdolomitablagerung herrschenden Bitumenfazies in Verbindung zu bringen.

Die Gips-Anhydrit-Metamorphose war sicherlich schon im wesentlichen abgeschlossen, bevor die Kalisalze zur Ablagerung gelangten. Für die Umbildung der Salzlagerstätte im Südharz sind vorwiegend Erdölbegleitwässer verantwortlich zu machen, wobei Gips-Anhydrit-Metamorphosewässer nur eine untergeordnete Rolle gespielt haben.

10. Die isomorph in Anhydrit eingebauten Strontiumgehalte lassen sich indirekt auch mit zur Erörterung des Gips-Anhydrit-Problems heranziehen. Zunächst wird festgestellt, daß die im Anhydrit enthaltenen Strontiummengen vom Basalanhydrit bis zum Anhydrit aus einer Anhydrit-Halit-Vertaubung im Kalilager um 0,11% Sr zunehmen. Weiterhin wird vermerkt, daß die in Anhydrit eingebauten Strontiumgehalte bereits isomorph von Gips aufgenommen werden können. In Verbindung mit physikalisch-chemischen Überlegungen läßt sich daraus die Schlußfolgerung ziehen, daß auch die in Anhydrit isomorph eingebauten Strontiumgehalte nicht gegen eine primäre Gipsausscheidung sprechen.

Literatur

1. Anastasewa, O. M., Die Anhydrite und Gipse des Oberjura im südwestlichen Randgebiet des russischen Plateaus. Lwowskij gosudarstweny uni w. im. Iwana Franko. Wopr. miner. osadotschnych obrasowanij. Kniga 5, S. 47—55. Lwow 1958.
2. Anastasewa, O. M., Über die Dolomite und die Dolomitisierung oberjurassischer Karbonatgesteine. Lwowskij gosudarstweny uni w. im. Iwana Franko. Wopr. miner. osadotschnych obrasowanij. Kniga 5, S. 56—66. Lwow 1958.
3. D'Ans, J., Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Verlagsgesellschaft für Ackerbau m. b. H. Berlin 1933.
4. D'Ans, J., und Lax, E., Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer-Verlag, 2. Auflage, 1949, S. 183, 928 und 929.
5. D'Ans, J., Bredtschneider, D., Eick, H., und Freund, H.-E., Untersuchungen über Calciumsulfate. Kali und Steinsalz 9, 17—38 (1955).
6. Arsenew, A. A., und Netschaewa, E. A., Einige geochemische Eigenheiten der unterpaläozoischen Ablagerungen im mittleren Wiljaja-Becken (JaASSR). Doklady akademii nauk SSSR 108, 1109—1112 (1956).

7. Assarsson, G. O., Equilibria in Aqueous Systems Containing K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} and Cl^- . II. The Quarternary System $CaCl_2$ - KCl - $NaCl$ - H_2O . *J. Americ. Chem. Soc.* **72**, 1437—1441 (1950).
8. Autenrieth, H., Untersuchungen im Sechs-Komponenten-System K^+ , Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , $SO_4^{--}(Cl^-)$, H_2O mit Schlußfolgerungen für die Verarbeitung der Kalisalze. *Kali und Steinsalz* **6**, 181—200 (1958).
9. Baar, A., Entstehung und Gesetzmäßigkeiten der Fazieswechsel im Kalilager am Südharz (II). *Bergakademie* **4**, 138—150 (1952).
10. Beevers, C. A., and Stewart, F. H., p-veatchite from Yorkshire. *Mineralogical Magazine* **32**, 500—501 (1960).
11. Blank, E. W., and Kelley, R. M., Improved Apparatus for the Gravimetric Determination of Carbon Dioxide. *J. of the Americ. Oil-Chemists' Soc.* **33**, 75 (1956).
12. Borchert, H., Die Salzlagerstätten des deutschen Zechsteins. Ein Beitrag zur Entstehung ozeaner Salzablagerungen. *Arch. f. Lgstf.* **67**. Berlin 1940.
13. Borchert, H., und Baier, E., Zur Metamorphose ozeaner Gipsablagerungen. *N. Jb. f. Min., Abh.* **86**, 103—154 (1953).
14. Borchert, H., Ozeane Salzlagerstätten. Grundzüge der Entstehung und Metamorphose ozeaner Salzlagerstätten sowie des Gebirgsverhaltens von Salzgesteinsmassen. Verlag Borntraeger, Berlin-Nikolassee 1959.
15. Braitsch, O., Über den Mineralbestand der wasserunlöslichen Rückstände von Salzen der Staßfurtserie aus dem südlichen Leinetal. *Freib. Forsch.-H. A* **123**, 160—165 (1959).
16. Braitsch, O., 1 Tc-Strontiohilgardit $(Ca, Sr)_2 [B_5O_8(OH)_2Cl]$ und seine Stellung in der Hilgarditgruppe $X''_2 [B_5O_8(OH)_2Cl]$. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **6**, 233—247 (1959).
17. Braitsch, O., Über p-Veatchit, eine neue Veatchit-Varietät aus dem Zechsteinsalz. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **6**, 352—356 (1959).
18. Braitsch, O., Über Strontioginorit, eine neue Ginorit-Varietät aus dem Zechsteinsalz. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **6**, 366—370 (1959).
19. Braitsch, O., Mineralparagenesis und Petrologie der Staßfurtsalze in Reyershausen. *Kali und Steinsalz* **1**, 1—14 (1960).
20. Bunge, H.-J., und Herrmann, A. G., Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des in Anhydrit isomorph eingebauten Strontiums. *N. Jb. f. Min., Monatsh.* 186—189 (1960).
21. Bücking, H., Neue Mineralfunde von Westeregeln. *Sitzungsber. Preuß. Akad. d. Wiss., Berlin*, 533—540 (1895).
22. Conley, R. F., and Bundy, W. M., Mechanism of gypsification. *Geochim. et cosmochim. Acta* **15**, 57—72 (1958).
23. Dietz, C., Tektonik und Salz des unteren Eichsfeldes. *Abh. Preuß. Geol. L.-A. Berlin* **95**, 83—109 (1923—25).
24. Fulda, E., Das Kali. II. Teil. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1928.
25. Fresenius, R., Chemische Analyse anorganischer Körper. *Z. f. analyt. Chemie* **1**, 467—485 (1862).
26. Grahmann, W., Über Barytocölestin und das Verhältnis von Anhydrit zu Cölestin und Baryt. *N. Jb. f. Min., Geol. u. Pal.*, 1—23 (1920).
27. Herrmann, A. G., Geochemische Untersuchungen an Kalisalzlagerstätten im Südharz. *Freib. Forsch.-H. C* **43**, 1—112 (1958).
28. Herrmann, A. G., Die Bedeutung der Spurenelementanalyse für salzlagerstättenkundliche Untersuchungen. *Freib. Forsch.-H. A* **123**, 83—94 (1959).

29. Herrmann, A. G., und Hoffmann, R. O., Methoden zur Bestimmung von Spurenelementen in salinaren Ablagerungen. I. Strontium in Anhydrit. II. Blei in Steinsalz und Sylvinit. Mber. Dt. Akad. Wiss. **1**, 690—693 (1959).
30. Hill, A. E., The Transition Temperature of Gypsum to Anhydrite. J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2242—2244 (1937).
31. Hoffmann, R. O., Die Mineralzusammensetzung der in Wasser schwer löslichen Rückstände von Filterschlamm und Rohsalzen einiger mitteldeutscher Kaliwerke. Bergakademie **13**, H. 4 (1961).
32. Jäneckel, E., Die Entstehung der deutschen Kalilager. Die Wissenschaft, 2. Auflage. Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1923.
33. Jung, W., Zur Feinstratigraphie der Werraanhydrite (Zechstein I) im Bereich der Sangerhäuser und Mansfelder Mulde. Beiheft 24 zur Zeitschrift Geologie, 1—88 (1958).
34. Jung, W., Frühdiagenetisch-konkretionäre Umwandlungen in den Anhydriten des Zechsteins I im südöstlichen Harzvorland. Freib. Forsch.-H. A **123**, 95—104 (1959).
35. Jung, W., und Knietzschke, G., Kombiniert-feinstratigraphisch-geochemische Untersuchungen der Anhydrite des Zechsteins I im SE-Harzvorland. Geologie **9**, 58—72 (1960).
36. Kühn, R., Über den Bromgehalt von Salzgesteinen, insbesondere die quantitative Ableitung des Bromgehaltes nichtprimärer Hartsalze oder Sylvinit aus Carnallit. Kali und Steinsalz **9**, 3—16 (1955).
37. Kühn, R., und Baar, A., Ein ungewöhnliches Vorkommen von Danburit. Kali und Steinsalz **10**, 17—21 (1955).
38. Mursajew, P. M., Über die genetischen Beziehungen von Gips und Anhydrit. Sapiski wsesojuzn. Mineral. obsz. **75**, 339—341 (1947).
39. Mügge, O., Über die Minerale im Rückstand des roten Carnallits von Staßfurt und des schwarzen Carnallits von der Hildesia. Kali **7**, 1—3 (1913).
40. Naupert, A., und Wense, W., Über einige bemerkenswerte Mineralvorkommnisse in den Salzlagern von Westeregeln. Ber. d. dtsh. Chem. Ges. **26**, 873—875 (1893).
41. Noll, W., Geochemie des Strontiums. Chemie der Erde **8**, 507—600 (1933/34).
42. Posnjak, E., Deposition of Calcium Sulfate from sea water. Amer. J. Sci. **238**, 559—568 (1940).
43. Rankama, K., und Sahama, Th. G., Geochemistry. The university of Chicago Press, S. 290 (1950).
44. Richter-Bernburg, G., Stratigraphische Gliederung des deutschen Zechsteins. Z. d. dtsh. Geol. Ges. **105**, 843—854 (1953).
45. Rogers, A. F., Anhydrite and Associated Minerals from the Salt Mines of Central Kansas. Amer. J. Sci. **179**, 258—261 (1910).
46. Sdanowski, A. B., Ljachowskaja, E. J., und Schleimowitsch, R. E., Handbuch der Experimentalergebnisse über Löslichkeiten in Mehrkomponenten Wasser-Salz-Systemen. Band 2: Systeme mit vier und mehr Komponenten. Arb. d. wiss. Forsch.-Inst. f. Halurgie i. d. UdSSR, Leningrad 1954.
47. Stewart, F. H., Chalmers, R. A., and Phillips, R., Veatchite from the Permian evaporites of Yorkshire. Mineralogical Magazine **30**, 389—392 (1954).
48. Storck, U., Die Entstehung der Vertaubungen und des Hartsalzes im Flöz Staßfurt im Zusammenhang mit regelmäßigen Begleiterscheinungen

auf dem Kaliwerk Königshall-Hindenb urg. Kali und Steinsalz **6**, 21—31 (1954).

49. Strachow, N. M., und Borneman-Starynkewitsch, I. D., Strontium, Bor und Brom in den Salzablagerungen des Unteren Perm im Voruralgebiet (Baschkirien). Woprosy mineralogii, geochimii i. petrografii, 262—274 (1946).
50. Turekian, K. K., and Kulp, J. L., The geochemistry of strontium. Geochim. et cosmochim. Acta **10**, 245—296 (1956).

Anschrift des Verfassers: Forschungsgemeinschaft der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für anorganische Chemie.

Die Meteoriten-Konferenzen in der UdSSR im Jahre 1960

Von **E. L. Krinow**, Moskau

Die 9. Meteoriten-Konferenz, welche vom Komitee für Meteoriten der Akademie der Wissenschaften der UdSSR einberufen wurde, fand vom 2. bis zum 4. Juni 1960 in Kiew statt.

Die Konferenz wurde vom Direktor des geologischen Museums der Akad. d. Wiss. der UdSSR, S. P. Rodionov eröffnet. Er wies auf die außerordentliche Bedeutung der Meteoriten hin, da sie das „einzige Dokument darstellen, welches von außen auf die Erde fällt. Gegenwärtig erwirbt die Wissenschaft über die Meteoriten — die Meteoritik — eine besondere Aktualität im Zusammenhang damit, daß in allernächster Zeit interplanetarische kosmische Flüge des Menschen in die Tiefen des Weltraumes bevorstehen. Es soll auch die besondere Wichtigkeit und Aktualität der Untersuchung der Meteoriten für das Studium der Erde unterstrichen werden, insbesondere was ihre Entstehung, die Zusammensetzung ihrer Tiefen, die Energiequellen der tektonischen Prozesse der Erdrinde, die subkortikalen Bewegungen in den plastischen Massen des Substrats betrifft. Das Ergebnis derartiger Untersuchungen wird in bedeutendem Maße unsere Anschauungen über viele geologische Prozesse, ihre Geschichte und Entwicklung beeinflussen. Hieraus wird das große Interesse verständlich, welches die Geologie der Wissenschaft über die Meteoriten entgegenbringt.“

Der erste Vortrag auf der Konferenz war traditionsgemäß der von W. G. Fesenkow „Über die Erfolge der Meteoritik“. In diesem Vortrag gab Fesenkow eine allgemeine Übersicht der Resultate, welche von verschiedenen Forschern sowohl in der Sowjetunion wie im Ausland im Laufe der letzten 2 bis 3 Jahre erhalten wurden. Besondere Aufmerksamkeit wandte Fesenkow der Frage zu, welches Aussehen die Meteorkörper im interplanetaren Raum besitzen, wie ihre Oberfläche beschaffen ist und ob in dieser Beziehung ein Unterschied bestehe zwischen jenen Körpern, welche das Zerfallsprodukt der Asteroiden darstellen und den Körpern, die das Zerfallsprodukt der Kometen sind. Insbesondere steht die Frage, ob die geringe Dichte, welche mit der großen Porosität oder Lockerheit der Meteorkörper zusammenhängt, ein Zeichen ihres kometischen Ursprungs darstellt. Die Spektral-Analyse der Meteore weist keinerlei Unterschied auf. Die Oberflächen der Meteorkörper müssen sich hauptsächlich infolge der ununterbrochenen Wirkung von korpuskularen Strömungen, die im Laufe von Millionen

Jahren von der Sonne ausgeschleudert werden, durch einen außerordentlichen schwammartigen Aufbau auszeichnen. Einer derartigen Beeinflussung muß jedoch die Oberfläche jedes Körpers im Sonnensystem unterliegen, falls er keine Atmosphäre besitzt. Es ist daher kein Unterschied zwischen Körpern asteroidalen und kometischen Ursprungs zu erwarten.

Die hauptsächliche Frage, welche auf dieser Konferenz behandelt wurde, bestand in der Beurteilung der Resultate, zu welchen das Studium des Falles des Tunguskischen Meteoriten geführt hatte, die in breiten Kreisen bekannt wurden und außerordentliches wissenschaftliches Interesse besitzen. Es wurden hierüber 9 Vorträge gehalten und darunter der Vortrag von W. G. Fesenkow, welcher eine Übersicht gab und mitteilte, daß alle grundlegenden Untersuchungen darauf hinweisen, daß der Tunguskische Meteorit den Kern eines nicht sehr großen Meteoriten darstellt, der mit der Erde zusammengestoßen war. Hierauf wurden die folgenden Vorträge gehalten: von K. P. Florensky und B. I. Vronsky — Die Ergebnisse der Expedition vom Jahre 1958 im Auffallgebiet des Tunguskischen Meteoriten und neue Resultate aus dem Jahre 1959; von O. A. Kirova — Über die mineralogischen Untersuchungen der Erdproben aus dem Gebiet des Falles des Tunguskischen Meteoriten; von I. T. Sotkin — Über anormale optische Erscheinungen in der Atmosphäre im Zusammenhang mit dem Fallen des Tunguskischen Meteoriten; von Prof. K. P. Stanjukowitsch — Neue Resultate im Gebiete der Aerodynamik der Meteorkörper; von Prof. K. P. Stanjukowitsch und W. P. Schalimov — Zur Frage der Wärmeexplosion von Meteorkörpern; von W. A. Bronstein — Zur Frage der Bewegung in der Atmosphäre des Tunguskischen Meteoriten; von M. A. Zikulín — Annähernde Abschätzung der Parameter des Tunguskischen Meteoriten vom Jahre 1908 auf Grund des Bildes der Zerstörung des Waldgebietes; von G. I. Pokrovsky — Über die möglichen mechanischen Erscheinungen bei der Bewegung von Meteorkörpern.

Alle gehörten Vorträge wurden einer eingehenden Diskussion unterzogen. In der von der Konferenz angenommenen Resolution wurde hervorgehoben, daß das Studium des Falles des Tunguskischen Meteoriten, welche in den zwanziger Jahren durch die Expeditionen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR unter der Leitung von L. A. Kulik begonnen worden war, in den letzten Jahren in ein neues Stadium getreten ist. Mit der Untersuchung dieser außerordentlichen Naturerscheinung befaßt sich nunmehr ein großer Kreis von Gelehrten verschiedener Spezialwissenschaften, die mit dem Komitee für Meteoriten der Akad. d. Wiss. der UdSSR in Verbindung stehen. Im Jahre 1958 wurde vom Komitee für Meteoriten eine komplexe Expedition in das Fallgebiet des Meteoriten durchgeführt, in welcher ein Physiker, ein Geologe, ein Petrograph, ein Chemiker und zwei Geochemiker teil-

genommen hatten. Die Expedition hatte das Gebiet des umgebrochenen Waldes völlig untersucht, seine Grenzen bestimmt, die früher festgestellte elliptische Form dieses Gebietes wurde bestätigt, sowie auch der radiale Charakter des Umbruchs des Waldes und die exzentrische Lage des Zentrums des umgebrochenen Waldes; schließlich wurde auch das enge Zusammenfallen der großen Achse des Gebiets mit der Projektion der Bahn des Meteorkörpers auf der Erdoberfläche festgestellt. Die Expedition stellte auch das Fehlen von Spuren einer Explosion auf der Erdoberfläche fest und kam zum Schluß, daß die Explosion des Meteoriten in der Luft erfolgt war. Die Expedition entnahm Bodenproben aus dem Fallgebiete des Meteoriten. Die weitere Bearbeitung dieser Proben, welche im laufendem Jahre im Komitee für Meteoriten von O. A. Kirova vorgenommen wurde, führte zur Aufdeckung von Teilchen meteorischen Staubes im Boden. Dieser Meteorstaub ist offenbar mit der Zerstörung des Tunguskischen Meteoriten während seiner Bewegung in der Atmosphäre in Zusammenhang zu bringen. Die Teilchen stellen Kügelchen dar mit einem mittleren Durchmesser von 30 bis 40 Mikronen und gehören zu den rein magnetitischen, zu den rein silikatischen (glasig durchsichtigen) sowie zu den dazwischen liegenden Typen.

Eine zusätzliche Sammlung von Berichten aus ausländischen Quellen über abnormale optische Erscheinungen in der Atmosphäre, welche in den ersten Tagen nach dem Fallen des Tunguskischen Meteoriten beobachtet worden waren, gestattete es I. T. Sotkin, neue wichtige Daten zu erhalten über die Existenz der südlichen Grenze der Verbreitung dieser Erscheinungen und über die Begrenzung des Territoriums ihrer Verbreitung. Dieses Territorium erstreckt sich auf die westliche Hälfte Sibiriens und auf die gesamte Fläche Europas. Dies erklärt sich durch das Eindringen von Teilchen aus dem Schwanz des Kometen in die Atmosphäre; dieser Komet stellt den Tunguskischen Meteoriten dar.

Auf Grund theoretischer Untersuchungen wurde festgestellt, daß der Meteorit tatsächlich in der Atmosphäre explodieren mußte, sofern er den Kern eines Kometen dargestellt hatte; das heißt, er bestand aus gefrorenen Gasen und Wasser mit Beimengungen von eingeschlossenem Nickel-Eisen und Silikaten. Hieraus erklärt sich das Fehlen eines Meteoriten-Kraters an der Auffallstelle. Hierauf wurden einige Explosionsmechanismen dargestellt und die wahrscheinlichsten Grenzwerte der Parameter der Bewegung des Meteoriten in der Atmosphäre bestimmt (Anfangs- und Endgeschwindigkeit, Masse und Energie).

Die Konferenz zog in Betracht die Einmaligkeit dieser Erscheinung und die außerordentliche Wichtigkeit des Falles des Tunguskischen Meteoriten und sprach die Notwendigkeit aus, ein allseitiges Studium dieser Erscheinung fortzusetzen, und zugleich auch eine fernere Ausarbeitung der Theorie der Bewegung großer Meteorkörper in der Erd-

atmosphäre und des Mechanismus ihrer Zerstörung, die Beurteilung der Hypothese über die kometische Natur des Tunguskischen Meteoriten; es wurde auch die Notwendigkeit der Modellierung der Bewegungserscheinung und der Explosion des Meteoriten über der Erdoberfläche und eine experimentelle Darstellung der angenommenen Explosionsmechanismen erwähnt.

Die Konferenz erwähnte weiters die Notwendigkeit und Wichtigkeit einer weiteren und noch gründlicheren Untersuchung des Fallgebietes des Meteoriten, sowie auch der Fortsetzung des Aufsuchens von zerstäubter Meteorsubstanz im Boden u. a. m., und schließlich wurde auch die Notwendigkeit erwähnt. Im Zusammenhang damit faßte die Konferenz den Beschluß über die Notwendigkeit der Organisation durch das Komitee für Meteoriten der Akad. d. Wiss. der UdSSR einer komplexen Expedition im Jahre 1961 in das Fallgebiet des Meteoriten.

Weiterhin wurden auf der Konferenz eine Reihe von Vorträgen gehalten über die Ergebnisse der Untersuchung der stofflichen Zusammensetzung und der Struktur der Meteoriten und der hierbei zu beobachtenden Gesetzmäßigkeiten. Eine außerordentlich wichtige Bedeutung besitzt gegenwärtig das Studium des Einflusses der Bestrahlung der Meteorkörper im interplanetarischen Raum durch kosmische Strahlen. Infolge der Bestrahlung bilden sich in den Meteoriten stabile und radioaktive Isotopen verschiedener chemischer Elemente und darunter auch kurzlebige. Auf dieser Grundlage scheint es möglich, durch Messung des Gehalts der erwähnten Isotopen in den Meteoriten das kosmische Alter der Meteoriten zu bestimmen, d. h. das Zeitintervall, in dessen Verlauf sich die Meteoriten im interplanetaren Raum in Form selbstständiger Körper befunden haben und dabei den kosmischen Strahlen ausgesetzt waren. Hierüber wurde in dem Vortrag von Prof. E. K. Gerling und L. K. Levsky berichtet: Das kosmische Alter der Meteoriten. Die Vortragenden bemerkten, daß das kosmische Alter der Meteoriten um vieles geringer sei als das Alter des Meteoritenstoffes selbst, welches mittels der Argon- und Bleimethoden bestimmt wird.

Im Vortrag von I. E. Starik und seiner Mitarbeiter — Das Blei und seine Isotopen-Zusammensetzung in den Meteoreisen — wurde mitgeteilt, daß die Untersuchung von 15 Meteoreisen zu dem Ergebnis geführt habe, daß, entgegen früherer Untersuchungsergebnisse, nicht alle Meteoreisen primäres Blei enthalten. Ein Teil der Meteoriten enthält Blei mit einer Isotopen-Zusammensetzung, welche dem Erdblei entspricht mit einem Alter von 200 bis 1000 Millionen Jahren. Hieraus ziehen die Forscher den Schluß über die verschiedene Natur der Meteoreisen.

Im Vortrag von A. A. Javnel — Über die Abhängigkeit der Struktur der eisernen Meteoriten von der chemischen Zusammensetzung — wurde die Mitteilung gemacht, daß die Struktur der Meteoreisen von der chemischen Zusammensetzung und von den Bedingungen

der Kristallisation des Meteoreisens abhängt. Die Abhängigkeit der Breite der Kamazitbalken und des Nickelgehalts besitzt hierbei eine komplizierte Form, wobei die Gegenwart von Gallium und Germanium einen Einfluß auf diese Abhängigkeit ausübt, wenngleich diese Elemente in den Meteoriten in winzig kleiner Menge vorhanden sind. Zum Abschluß wies der Vortragende auf die Notwendigkeit hin, das gegenwärtig bestehende Schema der Strukturbildung der eisernen Meteoriten einer Überprüfung zu unterziehen.

Im Vortrag von L. G. K w a s c h a — Zur Bildung der Chondrite — wurden zwei Fragen beleuchtet: die Abhängigkeit zwischen der Menge des Nickeleisens und des Eisengehalts der Silikaten, und hierauf — Die Struktur der Teilchen aus Nickel-Eisen in den Chondriten.

Neue interessante Ergebnisse wurden in den folgenden Vorträgen mitgeteilt: Von E. S. B u r k s e r und K. I. L a s e b n i k — Germanium in den steinernen Meteoriten; von K. N. A l e k s e j e w a und K. A. T o w a r e n k o — Die Bestimmung der dielektrischen Konstanten in den steinernen Meteoriten; von I. A. J u d i n und I. F. C h o t n i n — Die mineralogische und Röntgenstruktur-Untersuchung der brecciösen kohligten Chondrite: Migei, Staroe Boriskino und Grosnaja; von D. P. S c h a p o s c h n i k o v — Zum Studium des Meteoriten Lipovskii Khutor. G. F. S u l t a n o v und T. A m i n s a d e berichteten über das Fallen des Yadymlinsky Meteoriten. M. A. K a s c h k a y und W. D. A l i e v hielten den folgenden Vortrag — Die substantielle Zusammensetzung und die Struktur des Yadymlinsky Meteoriten. D. P. G r i g o r j e v, W. D. K o l o m e n s k y und W. G. K u s n e z o v a sprachen — Über das Projekt einer „Mineralogie der Meteoriten“, worin sie den Vorschlag machten betreffend die Vorbereitung und Ausgabe eines speziellen Handbuchs über die Mineralogie der Meteoriten. Die Konferenz unterstützte den Vorschlag der genannten Forscher.

Sehr interessante Mitteilungen wurden in dem Vortrag des tschechischen Astronomen S. Z e p l e c h a gemacht — Die Untersuchung der Bedingungen des Falles des Meteorsteinregens Příbram (Luhy). Dieser Meteoritenregen fiel in der Tschechoslovakei am 7. April 1959 nieder. Es ist von besonderer Wichtigkeit, daß das Fallen — die Bewegung des Meteorkörpers in der Atmosphäre und der von ihm hervorgerufene Bolid — von zwei Punkten aus photographiert wurden. Das stellt den ersten Fall in der Geschichte der Wissenschaft dar, daß es gelang, das Fallen eines Meteoriten (Boliden) zu photographieren und sogar aus zwei verschiedenen Punkten mittels Kameras, die mit Obturateur versehen waren. Es war somit auf Grund der erhaltenen Photographien möglich, die Lage der Bahn in der Atmosphäre zu bestimmen und die Bahnelemente des Meteorkörpers zu berechnen; die Bahn erwies sich als eine elliptische, typisch asteroidale Bahn. Es gelang auch, die Zerstückelung des Meteorkörpers in der Atmosphäre

zu studieren, wobei festgestellt wurde, daß der Meteorit in 17 Teile zerfallen war, von denen nur 4 mit dem Gesamtgewicht von ungefähr 5 kg gefunden wurden. Die anfängliche Masse des Meteorkörpers mußte 400 bis 1000 kg betragen haben, während die Erdoberfläche im ganzen ungefähr 100 kg erreicht haben müssen. Es ist also die weitaus größere Menge der Meteoritensubstanz vorläufig nicht aufgefunden worden.

Die letzte Sitzung der Konferenz war drei Vorträgen gewidmet über das Studium der Tektite und zwar: G. G. Worobjew — Die quantitative Spektralanalyse der Tektite und der Silikatphase der Meteoriten; L. G. Kwascha und G. S. Gorschkov — Das Vektordiagramm der chemischen Zusammensetzungen der Tektite und Erdlaven — und I. E. Starik et al. — Die Untersuchung des Bleis und Urans in den Tektiten. Wenngleich in keinem der genannten Vorträge irgendwelche endgültige Schlußfolgerungen über das Entstehen der Tektite gemacht wurden, so wurden doch verschiedene neue und interessante Ergebnisse mitgeteilt.

Zum Abschluß wurden auf der Konferenz Mitteilungen gemacht über Arbeiten auf dem Gebiete der Meteoritik, welche in einigen republikanischen Kommissionen für Meteoriten und anderen wissenschaftlichen Organisationen durchgeführt wurden.

Der gesamte Text der gehaltenen Vorträge wird in einem Sammelband des Journals „Meteoritika“ veröffentlicht: der Band erscheint in der 20. Ausgabe des Journals im Jahre 1961.

Vom 14. bis zum 17. September 1960 fand in der Estnischen SSR eine Sitzung (erweitertes Plenum) der Kommission für Meteoriten der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR statt.

Am 14. und 15. September wurden die Sitzungen in Tallin abgehalten. Den ersten Vortrag hielt W. G. Fesenkow — Über die Besonderheiten, welche beim Zusammenstoß von Kometen und Meteoriten mit der Erde auftreten. Fesenkow teilte mit, daß die gewöhnlichen Meteoriten, welche Bruchstücke von Asteroiden darstellen, sich im interplanetaren Raum in gerader Richtung bewegen, d. h. in der Richtung der Bewegung der großen Planeten und Asteroiden. Sie können daher in bezug auf die Erde nur als in derselben Richtung sich bewegend Körper angesehen werden und können folglich nur mit relativ geringer Geschwindigkeit fallen. Umgekehrt findet man unter den Kometen solche, welche sich in entgegengesetzter Richtung bewegen. Beim Auffallen auf die Erde erweisen sich diese daher als in entgegengesetzter Richtung sich bewegend Körper und besitzen eine sehr große Geschwindigkeit, wodurch das Fallen von Explosionen begleitet wird. Ein Beispiel eines solchen Falles stellt der Tunguskische Meteorit dar, welcher in Zentralsibirien am 30. Juni 1908 niedergefallen war. Die Gesamtheit aller Untersuchungsergebnisse zeigt, daß dieser Meteorit, welcher den Kern eines Kometen dargestellt hatte, sich der

Erde zu bewegt hatte in entgegengesetzter Richtung und daher mit sehr großer Geschwindigkeit in der Größenordnung 40 km/Sek. gefallen war. Es kam daher zur Explosion des Meteoriten noch während seiner Bewegung in der Atmosphäre, also bevor er noch die Erdoberfläche erreicht hatte.

Im Vortrag von E. L. K r i n o w — Die meteoritischen Krater auf der Oberfläche der Erde — wurde über die Gesetzmäßigkeiten der Bildung meteoritischer Krater berichtet, über die Existenz verschiedener Typen von Kratern und es wurde auch ihre vorläufige Klassifikation angegeben. Von dieser Grundlage ausgehend, kann man annehmen, daß in den hinteren Teilen der Gruppen (der Streuungsellipsen) von einigen meteoritischen Kratern (Henbury, Kaalijarv, Wabar und andere), die durch das Fallen von verhältnismäßig großen Meteoriten hervorgerufen wurden, ganze individuelle Exemplare der hier niedergefallenen gigantischen Meteoritregen gefunden werden.

Im Vortrag von G. I. P o k r o v s k y — Die Abschätzung der Parameter des Meteoriten auf Grund des durch ihn gebildeten Kraters — wurden einige Resultate angeführt, welche durch Berechnungen erhalten waren in bezug auf die Masse und Fallgeschwindigkeit des Meteoriten, der den Hauptkrater Kaaljarv gebildet hatte.

A. A. J a v n e l brachte in seinem Vortrag — Über einige Fragen der Entstehung von Meteoriten — die neuesten Ergebnisse über die substantielle Zusammensetzung der Meteoriten, welche die Schlußfolgerungen bestätigen, daß die Meteoriten Bruchstücke von Asteroiden darstellen.

Hernach hörte man die Vorträge von A. O. A a l o e — Über die Geschichte des Studiums der Meteoriten-Krater Kaalijarv; von I. A. J u d i n und S. I. S m i s c h l a j e v — Die mineralogische und chemische Untersuchung des eisernen Meteoriten Kaalijarv; von E. P. P o b u l — Die Anwendung von geophysikalischen Methoden bei der Untersuchung der Meteoriten-Krater der Estnischen SSR.

K. K. O r w i k u berichtete über die Geschichte der Entstehung und des Wachstums und auch über den gegenwärtigen Zustand der Meteoritensammlung des geologischen Museums der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR. Diese Sammlung ist eine der größten und besten der Sowjetunion. In ihrem Vortrag — Das Aufsuchen von zerstäubter Meteoritensubstanz im Boden des Fallgebietes des Tunguskischen Meteoriten — teilte O. A. K i r o w a ihre Erfahrung mit, welche bei dem Sammeln und dem Studium des zerstäubten Meteoritenstoffes in den Kratern des Kaalijarv von Nutzen sein könnte. Schließlich sprach A. O. A a l o e in seinem zweiten Vortrag — Neue Ergebnisse über den Bau der Ilumetsaßschen Krater — über die Ergebnisse der letzten Untersuchungen dieser Krater, welche anscheinend meteoritischen Ursprungs sind und sprach die Ansicht aus, daß möglicherweise die Bildung dieser Krater durch das Fallen eines steinernen Meteoriten zustande gekommen war.

Am 16. und 17. September fand eine sehr interessante Exkursion der Konferenzteilnehmer auf die Meteoriten-Krater Kaalijarv statt, welche sich auf der Insel Saarem in der Estnischen SSR befinden. Die Besichtigung der Krater machte einen großen Eindruck. Es soll erwähnt werden, daß A. O. Aaloe, der diese Krater studierte, im voraus den Hauptkrater und einen der kleineren Krater (No. 5) speziell zur Besichtigung vorbereitet hatte. Im Hauptkrater wurden tiefe Schurfe in seinem Wall gegraben, welche die durch Explosion hervorgehobenen Dolomitschichten und eine Schicht aus steinigem Mehl bloßlegten. Dank der Schürfe konnte man den Bau des Walles gut sehen und die Explosionsspuren beobachten. Ein anderer kleinerer Krater (No. 5) mit einem Durchmesser von 12 Meter wurde zur Hälfte vom aufgeschütteten Material gereinigt bis zur Bloßlegung der durch den mechanischen Anprall des Meteoriten abgeschlagenen Dolomitschichten; hierbei wurde auf der unteren Dolomitschicht (am Boden des Kraters) eine Grube entdeckt, welche die Spur des mechanischen Anpralls des Meteoriten darstellt. Der Bau des auf diese Weise bloßgelegten Kraters demonstriert sehr anschaulich den Stoßcharakter des Kraters. In dem aus dem Krater hervorgeholten Aufschüttungsmaterial konnten die Exkursionsteilnehmer mit Hilfe von Magneten Teilchen von Meteoritenstaub und sogar kleine meteoritische Bruchstücke finden.

Nach Besichtigung der Krater fand am 16. September in der freien Natur im Wald und bei herrlichem Wetter die letzte Sitzung der Konferenz statt. Auf dieser Sitzung fand der Vortrag von Prof. K. P. Stajukowitsch statt — Die Theorie des Falles der Krater bildenden Meteoriten. Hierauf fand eine allgemeine Diskussion über die gehörten Vorträge statt. Zum Abschluß wurde der Beschluß gefaßt über die Notwendigkeit der Fortsetzung des Studiums der Krater Kaalijarv, wobei in das Arbeitsprogramm eingeschlossen wurde die Ausführung eines Schurfes quer durch den Hauptkrater bis zur Bloßlegung der unbeschädigten Dolomitschichten, wie auch die Aufsuchung im hinteren Teil dieser Kratergruppe individueller Meteoriten, die, wie angenommen wird, sich im Boden befinden müssen. Außerdem wurde der Beschluß gefaßt, das Präsidium der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR zu bitten, die Frage zu erwägen über die Schaffung eines Museums der Meteoriten-Krater im Rayon der Gruppe der Meteoriten-Krater Kaalijarv.

Der volle Text der Vorträge, die auf der Konferenz gehalten wurden, wird in den Arbeiten des geologischen Instituts der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR veröffentlicht werden.

Anschrift des Verfassers: E. L. Krinow, Moskau 127 (UdSSR), Meteoritenkomitee der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Osipenko 52

Die Hypothese der kapillaren Konzentration und die geologische Realität der chilenischen Nitrat-Lagerstätten

Von **Walter Wetzel**, Kiel

Abstract

Two concepts of the formation of nitrate deposits in the Chilean desert are here confronted with each other: On the one hand the concept which has been put forth in six publications of the author, according to which all salts of the desert, nitrate included, originated in the desert itself, and according to which the origin of the nitrate is the condensation of nitrogen oxyde which after its electro-atmospheric formation corroded the arid debris. In this process the sedimentary complexes in which the shifted nitrate was crystallized are to be seen as mud-streams.

If contrary to this **G. Mueller** tries to explain the desert salts by means of a new hypothesis as long-distance transports from the semi-arid zone of the High Andes and if he explains the concentration of the nitrate by capillary ascension out of salt pans, then this contradicts in many ways the geological conditions, which the author has found out by means of mapping the region, of studying the profiles and of petrographical analysis.

Dem 21. Internationalen Geologenkongreß 1960 hat **G. Mueller** (Report, part 1, S. 76—86) eine neue Auffassung von der Bildung der Nitrat-Lagerstätten der Wüste Atacama vorgelegt.

Mit Recht geht **Mueller** von dem Gedanken aus, daß die ursprüngliche Bildung des Natriumnitrates keiner neuen Diskussion bedarf, da die elektroatmosphärische Bindung des N an O eine allgemeine Erscheinung ist, die zwar unter tropischem Klima um ein Vielfaches so intensiv erfolgt wie unter gemäßigttem oder gar kaltem Klima, und da jedes Tröpfchen Salpetersäure, das auf eine Gesteinsoberfläche gelangt, zur Salzbildung führen muß.

Vielleicht hätte **Mueller** gut daran getan, hierbei an den Begriff der „Säure-Verwitterung“ zu erinnern, den Verf. (Wetzel) 1926 einführte, um hervorzuheben, daß unter ariden Verhältnissen diese Säure-Einwirkung auf den Untergrund der vorherrschende Vorgang der chemischen Verwitterung ist und die Entstehung der verschiedenen

Arten von Wüstensalz verständlich macht, während im humiden Milieu dieser Vorgang mehr oder weniger zurücktritt hinter solchen Prozessen z. T. basischen Charakters, an denen organische Abbauprodukte im Boden wesentlich beteiligt sind.

Diesem grundlegenden Unterschied des Geschehens unter ariden und nichtariden Bedingungen hat Mueller nicht genügend Beachtung geschenkt, wenn er die primäre Nitratbildung in die Hochgebiete der nordehilenischen Anden verlegt, wo nach seiner Vorstellung „vielleicht die oxydative Zersetzung organischer Überreste erleichtert wird“. Aus der semiariden Zone der Hochanden also sollen entsprechende Salzlösungen in westlicher Richtung herabgewandert sein bis in die tektonischen Depressionen zwischen den Anden und der Pazifischen Küstenmasse. Im Gegensatz dazu hatte Verf. in Übereinstimmung mit seinen Vorgängern in der Erforschung der Salpeterwüste die Nitratbildung als Vorgang in der Wüste selbst wahrscheinlich gemacht.

Hierauf, d. h. auf viele mineralogische und sedimentologische Befunde, einzugehen, unterläßt Mueller, obwohl Verf. ihm seine zahlreichen diesbezüglichen Veröffentlichungen zugänglich gemacht hat. In seiner Literaturliste zitiert Mueller nur die früheste Veröffentlichung des Verf.s (Wetzel, 1924), eine rein petrographische Untersuchung des Verf.s, die seinen geologischen Untersuchungen in der Wüste selbst vorausging. Von den späteren Beobachtungen des Verf.s hätte Mueller u. a. die beachten sollen, die das Zurücktreten der Nitratbildung in den Hochanden wahrscheinlich macht, nämlich den Fund von nitratfeindlichen Pflanzen wie *Cuscuta* daselbst. Wenn eine intensive elektroatmosphärische Stickstoffbindung in den Hochanden schon wegen der dortigen Temperaturverhältnisse unwahrscheinlich ist, so ist sie doch in gewissem Umfange zuzugeben im Hinblick auf die dort gelegentlich stattfindenden Gewitter (die wiederum in der Salpeterwüste fehlen). Aber die semiaride Zone birgt in ihrer Vegetation gewiß auch nitratliebende Pflanzen, die das Salz begierig aufnehmen.

Der extrem ariden Zone der Salpeterwüste fehlt die Wolkenbildung, die zu Gewittern führen kann, dafür herrscht dort aber eine gleichsam permanente elektrische Aufladung der Luft bzw. der in ihr enthaltenen feinen Staubteilchen und der nächtlichen Wasserkondensation. (Bei Fahrten mit dem Kraftwagen erlebt man es, daß man beim Berühren der Karosserie einen empfindlichen elektrischen Schlag erhält.) Die tägliche Temperatur-Amplitude, die mit der Schwankung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft korrespondiert, läßt verstehen, wie jeweils in den frühen Morgenstunden feine Tautröpfchen mit Stickoxyd beladen zu Boden gehen, womit sogleich die Ätzwirkung der Salpetersäure auf die Mineralien des Wüstenschuttes einsetzt, eine Wirkung, die man an den mikroskopischen Ätzskulpturen der Mineralkörner erkennt. Von den hier durch Säure-Verwitterung entstandenen Salzen geht aber

nichts durch Verzehr seitens einer Vegetation verloren, die ja absolut fehlt.

Die besondere Aufgabe der geologischen Erkundung hat sich nun auf den Verbleib der an der Wüstenoberfläche gebildeten Salze, auf die etwaigen Vorgänge der Wanderung und Anreicherung und auf den Charakter der Sedimentkörper zu richten, innerhalb derer diese Vorgänge erfolgen. Einiges aus den vielen diesbezüglichen Feststellungen, die Verf. in zahlreichen Aufschlüssen und Profilen machte, sei des besseren Verständnisses wegen aus früheren Veröffentlichungen wiederholt: Wenn auf isolierten Hügelkuppen der Salpeterwüste Natriumnitrat zwischen groben Zerfallsprodukten des anstehenden Gesteins gefunden wurde, mußte es sich um rezente bis subrezente Salzbildung an Ort und Stelle handeln, um noch nicht abgewandertes Nitrat. Die Bereiche der Nitrat-Konzentration aber ließen sich sedimentologisch als linsen- oder zungenförmige Körper erkennen, die aus Schlammströmen entstanden sind. Diese charakteristischen Schuttdecken, oft vielfach übereinandergreifend, sind zeitlich wohl in der Hauptsache auf diluviale niederschlagsreichere Perioden zu beziehen, die den Vereisungsperioden anderer Breiten entsprechen. Das Zement dieser Schlammstrom-Sedimente besteht vorwiegend aus „normalen“ Wüstensalzen. Diesen ist in den als Salpeterlager gewerteten Bänken Nitrat beigemengt als örtlich und schichtweise sehr verschieden starke Imprägnierung, wobei die mikroskopisch ermittelten Texturen vorwiegend auf postsedimentäre Auskristallisation schließen lassen. Das von den übrigen Salzen durch leichtere Löslichkeit unterschiedene Nitrat muß Wanderungen unternommen haben, die einsetzen, nachdem die Bewegung der mit Wüstensalzlösungen „angemachten“ Schlammströme längst erstarrt war, und die auch gegenwärtig noch andauern dürften.

Während nun Mueller diese geologischen Befunde des Verfs. übergeht, führt er eine neue hypothetische Erklärung der Salzanreicherung in den Lagerstätten ein, nachdem er, ebenfalls hypothetisch, als Ursprungsstätte des Nitrates die semiaride Zone östlich der Salpeterwüste angenommen hat. Die Nitrat-Anreicherung in den Lagerstätten der Wüste soll durch „kapillaren Aufstieg“ erfolgt sein. Die Ausgangspunkte der kapillaren Wanderung, die die Nitratlagerstätten hervorgerufen haben soll, wird in den „Salaren“ (Salzpfannen) gesehen, die in der Nordhälfte der Salpeterwüste, also zwischen $20^{\circ} 30'$ und $22^{\circ} 30'$ südl. Breite, in der tektonischen Depression zwischen den Anden und der Pazifischen Küstenmasse eine Reihe bilden. Diese Salare also sind für Mueller die wesentlichsten Endstationen der fluviatilen Salztransporte aus den örtlich gelegenen Hochanden. Da in den Salaren aber das Nitrat praktisch fehlt (vgl. W e t z e l 1938), so wird in M u e l l e r s Hypothese angenommen, daß das Nitrat aus den Salaren aufs neue weitergewandert sei, nämlich nach Westen in die Zone der heutigen Lagerstätten, was nun eine Bewegung bergauf, eben den „kapillaren

Aufstieg“, bedeutet. (Daß an der Füllung der Salare auch Salze andiner Herkunft beteiligt sein können, sei zugegeben trotz der verschwindend geringen Salinität der meisten hochandinen Flüsse.) Aber ein Blick auf die Lagerstätten-Karte (W e t z e l 1932, Taf. 1) zeigt, daß die Anreicherungsgebiete des Nitrates nur ausnahmsweise bis in die Nähe eines Salars reichen, während es andererseits Lagerstätten in Küstennähe und ohne Zusammenhang mit dem andinen Entwässerungsnetz gibt, z. B. östlich Gatico in mehr als 100 km Entfernung von den Hochanden. Die geologische Wirklichkeit widerspricht der Hypothese M u e l l e r s schon bei dieser räumlichen Betrachtung.

Eine kapillare Bewegung von Salzlösungen existiert freilich in der Wüste und wurde vom Verf. als eine notwendige Bedingung der Lagerstättenbildung in Anspruch genommen: Die während jeder nächtlichen Abkühlung niedergeschlagenen Tautröpfchen sinken als Lösungströpfchen zunächst ein wenig in den Wüstenschutt ein, steigen aber mit der starken mittäglichen Erwärmung wieder zur Oberfläche empor unter Ausscheidung mikroskopischer Salzkriställchen. Dieser stetig wiederholte Transportvorgang, an dem nach der Beschreibung des Verf.s das leichtlösliche Nitrat bevorzugt beteiligt ist, und der vorzustellen ist als zusammengesetzt aus lauter kleinen bogenförmigen Teilstrecken, führt im ganzen zu einem Abstieg des Nitrates längs der Abhänge der Wüstenberge, an deren Fuß zumeist die stärkste Anreicherung leichtlöslicher Salze innerhalb der Salz-Schutt-Bänke, also der oben beschriebenen Schlammströme, gefunden wird. Der vom Verf. aus den Lagerstättenprofilen gefolgerte Bewegungsvorgang ist also nahezu das Umgekehrte dessen, was M u e l l e r sich vorstellt, indem er das Emporklettern des Nitrates aus den Salaren verlangt, das stellenweis (gemäß unserer Karte) 2 500 m Meereshöhe, d. h. einen Aufstieg von über 1000 m über den nächst benachbarten Salar erreicht haben müßte.

Für die südliche Hälfte der Salpeterwüste muß M u e l l e r aber auch auf die Salare als Ausgangsorte seiner kapillaren Konzentration verzichten, da sie dort fehlen. Es bliebe hier nur die Annahme von Zurückhaltung von Salzmenngen im Bereich der Mittelläufe des prä-rezenten andinen Flußsystems. Von dort her müßte ein kapillarer Aufstieg quer zu den Talrichtungen erfolgt sein, während nach Meinung des Verf.s es sehr viel näher liegt, in den Salz-Schutt-Bänken der Talflanken Schlammströme zu sehen, in denen das Nitrat nachträglich Abwärts-Wanderungen vollführte und noch vollführt. Ganz unanwendbar ist M u e l l e r s Hypothese in dem Falle, daß ein Nitratlager auf dem Westhange eines isolierten Bergmassives liegt, wie z. B. nordöstl. Paposo in über 2500 m Höhe und ohne Zusammenhang mit dem ehemals aktiven andinen Entwässerungssystem. Hier haben wir vielmehr geradezu Modellfälle der örtlich bedingten Ausdehnung von Schlammströmen.

M u e l l e r legt einigen Wert auf die Feststellung, daß Nitrat und auch Jodat bevorzugt wanderfähig sind, auch im Sinne seines kapillaren

Aufstieges. Auch Verf. hatte die Meinung geäußert, daß die genannten Salze besondere Möglichkeiten der Wanderung haben, aber dieses differenzierte Verhalten führte und führt keineswegs zu einer durchgängig gesetzmäßigen Salzverteilung in den Lagerstätten-Profilen. Einer solchen mußte das erneute Auftreten von Schlammströmen entgegenwirken, das notwendig mit Umlagerung und Umlaugung bereits bestehender Salzgemische verbunden war. Die Konzentrationslagerstätten der Salpeterwüste sind in der Regel nicht das Ergebnis eines einmaligen Sedimentations- und Kristallisations-Vorganges, sondern resultieren aus einer Folge von Aufschichtungen und Umschichtungen im Wechsel von Pluvialzeiten und Trockenzeiten während des Diluviums und aus den daneben hergehenden und bis zur Gegenwart fortdauernden Salzwanderungen. Diese Auffassung ergibt sich aus dem Studium der Lagerstätten-Profile (W e t z e l 1928, Profiltafel).

M u e l l e r sah es als seine Aufgabe an, experimentell den Vorgang des kapillaren Aufstieges von Salzlösungen darzustellen, worin eine Nachahmung des Naturgeschehens gesehen werden soll. Das von ihm beschriebene Modell, in welchem aus einer mit Salzlösungen durchtränkten Kieselgurschicht eine Kapillarsäule hervorgeht, hat so wenig Analogie mit den geologischen und klimatischen Gegebenheiten in der Salpeterwüste, daß auf eine Stellungnahme dazu verzichtet werden kann. Wenn im Modell eine lösungsdurchfeuchtete Basalschicht eine wesentliche Rolle spielt, soll diese offenbar das Abbild eines „Salares“ sein. Abgesehen davon, daß die meisten Lagerstätten gar keine räumliche Beziehung zu einem Salar haben, ist selbst im Untergrund eines solchen eine ständig durchfeuchtete Schicht kaum annehmbar, geschweige denn an der Basis der Salz-Schutt-Bänke, die in der Regel die Lagerstättenprofile aufbauen.

Interessant wäre die weitere Verfolgung von Befunden in der Natur, die dem Verständnis der Lagerstätten-Genese dienlich sind. Gemeint sind Beobachtungen über örtliche Besonderheiten der Salz-Vergesellschaftung. Verf. machte früher darauf aufmerksam, daß das Nitratlager, das die isolierte Hügelgruppe des Joya-Gebirges (Toco-Distrikt) ummantelt, ein ungewöhnlich starkes Vorherrschen des NaCl in seinem Salzgemisch aufweist. Wie hier der Untergrund oder das Einzugsgebiet der Salze permokarbonische Grauwacke und darin eingedrungenes saures Magma sind, so findet man auch bei anderen Lagern auf gleichem Untergrunde diese Vorherrschaft (W e t z e l 1928, S. 532). In ähnlicher Weise ließ sich eine Beziehung finden zwischen örtlich erhöhtem Gehalt an Perchlorat und der Petrographie des Untergrundes (W e t z e l 1928, S. 520). Gelegentlich eines kürzlich wiederholten Aufenthaltes in der Salpeterwüste wurde Verf. auf eine weitere mögliche Beziehung zwischen Untergrund und Salzgemisch der Lager aufmerksam: Südlich von Maria Elena gibt es Felder, wo an der Salzvergesellschaftung in übernormaler Menge Cr-Salz beteiligt ist, und hier

ist ein mittelbasischer Eruptivkörper das Einzugsgebiet. Natürlich sprechen auch diese Zusammenhänge für die Bildung der Wüstensalze in der Wüste selbst und für nur mäßige Wanderstrecken der Salzlösungen bis zu den Konzentrationsorten, nicht aber für Ferntransporte, wie Mueller sie im Zusammenhang mit einer Hypothese voraussetzt.

Die vorstehenden Ausführungen, in denen Verf. seine im wesentlichen schon in früheren Veröffentlichungen dargestellten Befunde einer neuen Hypothese der Lagerstättenbildung gegenüberstellt, erscheinen deswegen nicht überflüssig, weil dabei klar gemacht werden konnte, daß gerade auf dem Gebiete der Lagerstättenforschung — in unserem Falle und in vielen anderen Fällen — sehr verschiedene Wege beschritten werden. Der Weg des Experimentes, der bei Mueller eine wesentliche Rolle spielt, ist gewiß nicht zu mißachten, er sollte aber auch nicht beschritten werden unter Mißachtung der anderen (dem Geologen näher liegenden) Wege der Forschung, nämlich der Sedimentologie und Petrographie im Zusammenhang mit den erdgeschichtlichen Ermittlungen.

Zusammenfassung

Zwei Auffassungen von der Entstehung der nordchilenischen Nitratlagerstätten werden einander gegenübergestellt. Die ältere ist niedergelegt in 6 Veröffentlichungen des Verf.s (1924—1938) und besagt, daß alle Wüstensalze einschließlich des Na-Nitrates in der Wüste selbst entstanden sind, daß insbesondere das Nitrat sich herleitet von der elektroatmosphärischen Stickstoffbindung und der Korrosionswirkung der Salpetersäure auf die Gesteinstrümmen des Wüstenbodens, und daß die sedimentären Komplexe, die heute Salz-Anreicherungen enthalten, vorwiegend als Schlammströme entstanden.

Die neue Auffassung von G. Mueller (1960) rechnet mit Ferntransporten gelöster Salze aus der semiariden Zone der Hochanden und mit selektiver Konzentration der so in die Wüstenzone gelangten Salze mittels kapillaren Aufstieges aus Salzpflanzen dieser Zone. Aber diese Annahmen widersprechen allen geologischen Befunden, die Verf. bei geologischen Kartierungen, Profilstudien und petrographischen Analysen erhoben hat.

Literatur

- Mueller, G., 1960, The theory of formation of north Chilean nitrate deposits through „capillary concentration“. Intern. Geol. Congr. Rep. of the 21. Sess., part 1, S. 76—86.
- Wetzel, W., 1924, Petrographische Untersuchungen an chilenischen Salpetergesteinen. Ztschr. prakt. Geol. **32**, 113—128.
- Wetzel, W., 1926, Die Welt der konzentrierten Lösungen. Natur **17**, 350—356.
- Wetzel, W., 1927, Beiträge zur Erdgeschichte der mittleren Atacama. N. Jb. Min. etc., Blg. **58**, 505—578.

- W e t z e l, W., 1928, Die Salzbildungen der chilenischen Wüste. *Chemie d. Erde* III, 373—436.
- W e t z e l, W., 1932, Nitrat in S t u t z e r, Lagerstätten der Nichterze, Bd. Phosphat — Nitrat, Berlin (Verl. Bornträger).
- W e t z e l, W., 1938, Nitratfreie Salzgesteine in einer nordchilenischen Salzpflanze. *Chemie* 11, 448—456.

Ausführliche Verzeichnisse der älteren Literatur finden sich bei: W e t z e l 1927, S. 577—578, W e t z e l 1928, S. 535—536 und W e t z e l 1932, S. 373—374.

Anschrift des Verfassers: W a l t e r W e t z e l, Kiel, Geolog. Institut d. Universität Kiel.

Zur Diagnostik und Systematik von Dreischicht-Tonmineralen in Böden und pedogenen Sedimenten

Von F. Scheffer, H. Fölster und B. Meyer, Göttingen

A. Die innerkristalline Quellung als diagnostisches Kriterium

Zur Klärung bodengenetischer Fragen, der Verhaltensweise von Böden in der pflanzlichen Produktion sowie der Herkunft und der Ablagerungsbedingungen pedogener Sedimente (z. B. Auenlehmen, Marschtonen) werden die Tonfraktionen dieser Körper in wachsendem Umfang zum Objekt tonmineralogischer Untersuchungen. Wie bekannt stellen diese Tonfraktionen überwiegend Gemische mehrerer kristalliner Komponenten dar, zu denen noch amorphe anorganische Beimengungen in unbekanntem Umfange treten können. Eine oft geforderte und erwogene präparative Trennung dieser verschiedenen Komponenten liegt bislang noch nicht im Bereich des Möglichen.

Dieser Gemischcharakter der Boden- und meisten Sedimenttone kompliziert die Untersuchungstechnik (1, 2, 3) erheblich und zwar sowohl im Hinblick auf die qualitative als auch quantitative Erfäßbarkeit. Besonders die quantitativen Untersuchungen verlieren häufig infolge der bislang nicht eindeutig erfäßbaren Anteile an amorphen Beimengungen an Aussagekraft. Dennoch würden sich beim heutigen Stand der Untersuchungstechnik keine grundsätzlichen Schwierigkeiten daraus herleiten, wenn nicht das Problem der für den Vergleich oder die Eichung der Methoden erforderlichen „Standard-Mineralen“ bestände.

Der Begriff des „Standardminerals“ (4) fußt auf der — im Bereich der Tonminerale zweifellos überholten — Vorstellung von der Existenz eindeutig gegeneinander abgegrenzter und analytisch klar bestimmbarer „Mineralspecies“, die sich auf Grund sicherer, festgesetzter optischer, röntgenographischer, physiko-chemischer, chemischer und thermographischer Kriterien voneinander abheben. Tatsächlich steht aber jeder der zahlreich geprägten Mineralnamen jeweils für eine mehr oder minder große Gruppe von individuellen Mineralen, die bei einem gewissen einheitlichen Grundaufbau doch eine relativ große Schwankungsbreite in bestimmten Einzelmerkmalen aufweisen und dieses in dem mehr oder weniger breiten Variationsbereich ihrer Röntgenspektren,

chemischen Zusammensetzung, Sorptionskapazität usw. erkennen lassen. Das heißt, daß z. B. für jeden scheinbar konkreten Gittertypus der Tonminerale innerhalb bestimmter Grenzen eine kontinuierlich abändernde Reihe von Varianten angenommen werden muß, die mitunter den Variationsbereich eines benachbarten, konventionell abgegrenzten Typs überlappt. Diese Vorstellungen haben sich hinsichtlich der Montmorillonitgruppe bereits durchgesetzt.

Die heute insbesondere zum Zweck der quantitativen Bestimmung noch sehr verbreitete Anwendung von „reinen“, d. h. notwendigerweise bodenfremden „Standardmineralen“ aus geologischen Lagerstätten, ist also an eine Serie von willkürlichen Annahmen gebunden. Deren am wenigsten gerechtfertigte ist die Auswahl des „Standardminerals“ selbst, dessen Eigenschaften ja mit den noch unbekannten des Bodenminerals möglichst weitgehend übereinstimmen sollten. Die bei einem derartigen Arbeitsverfahren günstigstenfalls erzielbaren semiquantitativen Aussagen nützen der Bodenkunde jedoch relativ wenig. Das liegt daran, daß die bei der Bodenbildung und Gesteinsverwitterung ablaufenden milieuspezifischen Tonmineralumwandlungen sich meistens nur durch kontinuierliche Änderungen innerhalb der Variationsbreite eines Gittertyps in den des benachbarten hinein vollziehen. Damit entfällt dann weitgehend die Möglichkeit, den Verwitterungsgrad des Bodens oder Gesteins durch eine signifikante quantitative Verschiebung in der Zusammensetzung der Tonfraktion nach Haupt-Tonmineraltypen zu erfassen, was man durch Anwendung von Vergleichsmischungen aus 3 oder 4 „Standardmineralen“ zu erreichen trachtete. Diese Tatsache vermindert zugleich den allgemeinen diagnostischen Wert aller derjenigen quantitativen tonmineralogischen Untersuchungsmethoden, die auf die Verwendung von Vergleichsmineralen oder deren Gemischen angewiesen sind, wie z. B. Debye-Scherrer-Röntgenaufnahmen, Differentialthermographie, K-Gehaltsbestimmungen usw.

Stattdessen gewinnt heute als qualifiziertestes diagnostisches Hilfsmittel immer mehr die röntgenographische Untersuchung der Basisreflexe an orientierten Tonfilmen an Bedeutung. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, durch relativ unbedeutende Eingriffe in den Gesamtgitterbau selektive Gitterveränderungen (der c-Achsenabstände) zu erzeugen und damit an Hand absoluter Kristallgrößen die kristallinen Komponenten eines Gemisches zwar nicht umfassend, aber eindeutig und mit feineren Differenzierungsmöglichkeiten zu charakterisieren. Die seit langem gebräuchlichen Eingriffe bei diesem Verfahren sind die Erhitzung des Gemisches (zur Dehydratation innerkristallin quellfähiger Minerale und zur Kaolinit-Zerstörung) und der Glyzerin- bzw. Äthylen-Glykol-Einbau (zur Aufweitung bestimmter Dreischichtminerale). In jüngster Zeit ist die Belegung des Zwischenschichttraumes der innerkristallin quellfähigen Dreischichttonminerale mit verschiedenen anorganischen Kationen hinzugekommen. Der röntgenographisch regi-

strierbare Einfluß dieser Ionen auf den innerkristallinen Quellzustand und damit den Basisabstand hat sich als eine derart empfindliche Methode zur diagnostischen Aufgliederung tonmineralischer Gemischkomponenten sowie ihrer Charakterisierung erwiesen, daß schon heute einige Dreischicht-Tonmineral-Gruppen bekannt sind, welche in das simplifizierende System Illit-Vermikulit-Montmorillonit-(Chlorit) nicht mehr hineinpassen.

Verlagert sich so der Schwerpunkt der Untersuchungen auf die einzige Mineraleigenschaft, welche bislang unter den genannten Voraussetzungen in der Mehrzahl der Fälle klar zu erfassen ist, nämlich das innerkristalline Quellungsverhalten der Dreischicht-Tonminerale bei variierter Ionenbelegung des Zwischenschicht-Raumes, ergibt sich daraus gleichzeitig die Forderung nach einer auf dieser Eigenschaft basierenden systematischen Untergliederung dieser Minerale.

Eine solche Untergliederung verfolgt zunächst nur pragmatische Zwecke, indem sie der Erkennung und Ansprache, und damit auch der allgemeinen Verständigung, dient. Sie bietet ferner eine feinere Unterscheidung der Dreischicht-Tonminerale im Hinblick auf eine Eigenschaft, welche auch über die Bodenkunde hinaus von großem praktischen Interesse ist. Letztlich aber ist sie eine Voraussetzung für die Aufstellung eines Systems der Dreischicht-Tonminerale, unabhängig davon, welche anderen Merkmale dabei noch Berücksichtigung erfahren werden, und welche Rangordnung der Merkmale sich schließlich durchsetzen wird.

Im Hinblick auf diese Forderung befassen sich Teil B und C der vorliegenden Arbeit mit dem Versuch, die Abhängigkeit des innerkristallinen Quellungsverhaltens von der Art der Zwischenschichtionen und der Art des Dreischichtminerals theoretisch darzustellen und damit die Grundlage für den im Teil D folgenden Vorschlag zur systematischen Untergliederung der Dreischicht-Tonminerale zu schaffen. Da die im Zwischenschichtraum wirksamen Kräfte kaum quantitativ zu fassen sind, werden die im Rahmen dieser Arbeit dargelegten Vorstellungen noch durch umfangreichere Untersuchungen zu stützen und zu erweitern sein, als sie bislang von uns durchgeführt worden sind.

B. Die innerkristalline Quellung, ihre Ursache und Abhängigkeit vom Bau der Tonminerale und der Art der Zwischenschichtionen

Unter dem Begriff Dreischicht-Tonminerale werden alle glimmerartigen Tonminerale mit Talk- oder Pyrophyllitgitter verstanden (angelsächsische Bezeichnung „2:1 layer minerals“), deren „Schichtpakete“ aus einer zentralen Oktaederschicht und zwei beidseitig angrenzenden Tetraederschichten aufgebaut sind. Der Zusammenhalt zwischen derartig zusammengesetzten „Schichtpaketen“ ist stets schwächer als der zwischen den einzelnen Schichten innerhalb eines Paketes. Dadurch besteht nicht nur ausgezeichnete Spaltbarkeit, sondern es können z. T. auch durch Einlagerung organischer oder anorganischer Ionen und Dipolmoleküle zwischen zwei Schichtpakete, d. h. in den „Zwischenschichtraum“, Gitterveränderungen in c-Achsen-Richtung hervorgerufen werden.

Frühere Vorstellungen über die innerkristalline Quellung der quellfähigen Dreischichtminerale gründeten sich auf die Annahme, daß der Einbau von Wassermolekülen in die Zwischenschichträume allein auf der Hydratation des als Makroanion gedachten Schichtpaketes beruhe und in diskreten Stufen erfolge. Diese Stufen stellten Wassermolekülschichten mit Eisstruktur (6) oder hexagonaler Netzstruktur (7) dar, welche sich an die Tetraederschichten anlagern. Diese Vorstellung wird heute abgelehnt, weil sie die Anwesenheit der Kationen im Zwischenschichtraum unberücksichtigt läßt. Der hohe Grad der Abhängigkeit der innerkristallinen Quellung von der Art des Kationenbelages (8, 9) läßt vielmehr den Schluß zu, daß die Hydratation der Kationen von wesentlicher Bedeutung ist. Diese Annahme wird auch durch die von Mackenzie (10) unter vereinfachenden Voraussetzungen errechneten Vergleichswerte für die Hydratationsenergie der Kationen und des Schichtpaketes gestützt. Wir können deshalb folgern, daß — zumindest bei den in diesem Zusammenhang allein interessierenden geringen Wassergehalten lufttrockener Tone — die Struktur des Wassers im Zwischenschichtraum in erster Linie durch die polare Anordnung seiner Moleküle um die Kationen gegeben ist. Nur so weit räumlich möglich (z. B. bei 2-wertigen Kationen) dürften darüber hinaus noch ungebundene bzw. nur schwach zu den Ionen oder den Schichtpaketen ausgerichtete Wassermoleküle in dichter Kugelpackung auftreten, doch ist dies von untergeordneter Bedeutung. Eine solche Anordnung konnte von Mathieson und Walker (11) im Zwischenschichtraum des Vermikulits mit Hilfe eindimensionaler Fourier-Analysen nachgewiesen werden. Gemäß dieser heute allgemein akzeptierten Vorstellung besteht also eine enge Korrelation zwischen der innerkristallinen Quellung und der Hydratation der Kationen im Zwischenschichtraum. Es gilt deshalb zu untersuchen, welche Faktoren die Hydratation der Ionen im Zwischenschichtraum bestimmen.

Die Hydratation der Ionen in Lösung

Auf Grund der permanenten Dipoleigenschaften des Wassermoleküls umgibt sich die Mehrzahl der Kationen sowie eine Reihe von Anionen in wässriger Lösung mit ausgerichteten Wassermolekülen. Diese Ion-Dipol-Bindung ist elektrostatischer Natur und dementsprechend abhängig von Valenz und Ionenradius. Da die Coulombsche Anziehungskraft proportional $1/r^2$ abnimmt, wächst die Hydratationspotenz der Kationen mit abnehmendem Ionenradius und zunehmender Ladung.

Der Radius der hydratisierten Ionen und damit die Dicke der statistischen Hydratationsschicht, die sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes in der Lösung einstellen, können aus der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen mit Hilfe der Stokesschen Formel berechnet werden. In Tabelle 1 sind die Stokes-Radien einiger Ionen (nach Darmais) den Radien gegenübergestellt, welche die gleichen Ionen im Kristall einnehmen (Kristall-Radien nach Goldschmidt bzw. Pauling). Zusätzlich ist ebenfalls die Anzahl n der in der Hydratationshülle orientierten Wassermoleküle aufgeführt, die Darmais mit Hilfe von

Dichtebestimmungen aus den Stokes-Radien ableiten konnte. Die angegebenen Hydratationswerte liegen z. T. beträchtlich unter denen, welche von anderen Autoren (12) angegeben werden. Da letztere jedoch nur unter Verwendung willkürlicher Vergleichsmaßstäbe berechnet wurden, sind die auf Dichtebestimmungen beruhenden Werte von Darmois vorzuziehen. Zur Berechnung und Diskussion sei auf Audubert (13) verwiesen.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Radiuswerte lassen eine Unterscheidung zu von 1. Ionen, deren Stokes-Radius größer ist als ihr Kristall-Radius und 2. Ionen, deren Stokes-Radius kleiner ist als ihr Kristall-Radius.

Fall 2 stellt zweifellos eine Anomalie dar, da ja bereits im Kristallgitter die geringstmögliche Ionengröße vorliegt. Diese Anomalie liegt nach Darmois darin begründet, daß der Durchmesser dieser Ionen im Größenordnungsbereich der Intervalle der semikristallinen Lamellenstruktur des Wassers liegt, so daß die Stokes'sche Formel, welche ja auf dem Reibungsprinzip beruht, nicht mehr anwendbar ist. Diese Ionen, wie auch das in Tabelle 1 nicht aufgeführte NH_4 -Ion, können deshalb als nicht hydratisiert betrachtet werden (13).

Tabelle 1

Stokes'sche und Kristall-Radien sowie Anzahl (n) polarisierter Wassermoleküle einiger Ionen
[nach Audubert (13), I, S. 141–145]

Ion	r_{Stokes}	r_{Kristall}	n (H_2O)
Li^+	2,31 Å	0,70 Å	2
Na^+	1,76	1,00	1
K^+	1,19	1,33	0
Rb^+	1,17	1,49	0
Cs^+	1,13	1,70	0
Mg^{++}	3,32	0,75	6,6
Ca^{++}	3,00	1,05	5,2
Sr^{++}	3,00	1,20	
Ba^{++}	2,78	1,38	
Al^{+++}	2,82	0,55	6
H^+	0,24		0,3
F^-	1,65	1,35	0,4
Cl^-	1,17	1,80	0
Br^-	1,15	1,96	0
J^-	1,16	2,20	0
NO_3^-	1,24		0
OH^-	0,44	1,33	0,05

Die Stokes-Radien und Hydratationswerte der Ionen gelten nur für ideale oder mäßig verdünnte Lösungen, also Lösungen, in denen keine bzw. nur eine geringfügige Beeinflussung der Ion-Dipol-Wechselbeziehung durch andere Ionen stattfindet. Diese Werte sind deshalb nicht von vornherein auf die austauschbaren Ionen im Zwischenschicht-raum der Dreischicht-Tonminerale zu übertragen, da diese Kationen einer mehr oder minder großen Anziehung durch die negativen Ladungen

der Schichtpakete unterliegen. Dagegen dürfte ein Vergleich der Verhältnisse im Zwischenschichtraum mit denen in konzentrierten Lösungen möglich sein, wenn auch dieser Vergleich wegen der geringen Kenntnisse der komplexen Zusammenhänge in konzentrierten Lösungen wenig aufschlußreich ist. Immerhin läßt sich doch allgemein auf der Annahme aufbauen, daß die mit der Konzentrierung einer Lösung verbundene Annäherung von Kation und Anion die Ion-Dipol-Bindung lockert. Energetisch ausgedrückt bedeutet dies, daß die bei Annäherung beider Ionen entgegengesetzt proportional dem Kation-Anion-Abstand wachsende positive Energie zugleich Energie für die H_2O -Dipol-Desorientierung bereitstellt¹⁾.

Wie weit dieser Übergang vom vollhydratisierten zum nicht hydratisierten Zustand der Ionen und damit zum Kristallgitter²⁾ kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt, ist keineswegs geklärt. A u d u b e r t s Auslegung der gebrochenen Werte des Hydratationsgrades n als Anzeiger von Mischungen unterschiedlicher Hydratationsstufen spricht jedoch dafür, daß dieser Übergang zumindest teilweise kontinuierlich verläuft.

Ähnlich wie in konzentrierten Lösungen treten auch im Zwischenschichtraum der Dreischicht-Tonminerale energetische Wechselbeziehungen zwischen Kation-Anion-Anziehung und Kation-Dipol-Bindung auf. Diese Wechselbeziehungen, welche den Hydratationszustand der Zwischenschichtionen und damit im Endeffekt den innerkristallinen Quellungszustand des Minerals bestimmen, werden nun außer von der Kationenart im Zwischenschichtraum durch die Ladung des als Makroanion fungierenden Schichtpakets beeinflusst.

Die wirksame Ladung des Schichtpakets

Auf der genannten Tatsache baut die diagnostische Unterscheidung und Untergliederung der Dreischicht-Tonminerale mit Hilfe einer variierten Ionenbelegung auf. Sämtliche Dreischichtminerale werden zunächst unabhängig von ihrer Genese als Glieder einer Mineralreihe mit einer von der Illitgruppe zur Montmorillongruppe abnehmenden Schichtpaketladung verstanden. Dabei wächst in derselben Reihenfolge die Tendenz der hydratisierbaren Kationen, im Zwischenschichtraum mit einer Hydrathülle vorzuliegen.

Für diese Betrachtungsweise bedarf es jedoch einer schärferen Fassung des Begriffes „Schichtpaketladung“. In dem Strukturmodell des Montmorillonit-Schichtpaketes von H o f m a n n usw., welches

¹⁾ Dies entspricht also dem umgekehrten Vorgang der Auflösung von Ionenkristallen in Wasser, wo die Hydratation Energie für den Ionenübergang vom Gitter- in den Gaszustand liefert.

²⁾ Eine Ausnahme bilden die sehr stark polarisierenden Ionen (z. B. Al^{+++} , Fe^{+++}), welche unter Umständen schon im hydratisierten Zustand Kristallgitter aufbauen können.

sich in dieser Betrachtung mit einiger Freiheit auf alle vom Pyrophyllit oder Talk ableitbaren Dreischichtminerale übertragen läßt, wird die gesamte, auf den inneren Oberflächen lokalisierte Austauschkapazität als durch isomorphen Gitterersatz bedingt dargestellt. Gitterersatz kann sowohl in der Tetraeder- wie in der Oktaederschicht vorliegen, und dementsprechend schwankt auch die Stärke des zwischen Schichtpaket und Kation ausgebildeten elektrischen Feldes. Darüber hinaus wird von vielen Seiten gefordert, daß zumindest ein Teil der Austauschkapazität des Montmorillonits durch SiOH-Gruppen auf der inneren Schichtpaketoberfläche hervorgerufen wird. Diese Forderung wird von der — allerdings vielfach angezweifelte — Möglichkeit der Veresterung der inneren Mineraloberfläche mit organischen Verbindungen abgeleitet. Obwohl die meisten Arbeiten, welche sich mit der Darstellung organischer Montmorillonitderivate befassen (14), keine eindeutige Aussage gestatten und so die Frage nach der Verteilung der Ladung des Montmorillonits (hydrothormaler Lagerstätten) auf Gitterersatz und SiOH-Gruppen noch offen bleibt, können wir zumindest für einen großen Teil der Dreischichtminerale des Bodens die Existenz von SiOH- sowie auch AlOH-Gruppen nicht nur an den äußeren Bruchkanten, sondern gleicherweise auf den inneren Schichtpaketoberflächen als gegeben hinnehmen. Denn im Boden sind die inneren Mineraloberflächen je nach ihrem Grad der Zugänglichkeit und in Abhängigkeit von den Entwicklungsbedingungen des Bodens einem unterschiedlich starken Angriff von H_3O -Ionen ausgesetzt, demgegenüber sich die Mineralgitter als instabil erweisen.

Hierbei finden nachweislich (15, 16, 17) Ionenwechselvorgänge zwischen Schichtpaketgitter und Zwischenschichtraum statt, derart, daß Metallionen des Gitters (Mg^{++} , Al^{+++}) in die Zwischenschicht und Protonen des Zwischenschicht- raumes in das Gitter eintreten.

Wir können also damit rechnen, daß die negative Ladung der Minerale an verschiedenen Stellen des Gitters lokalisiert ist, wobei die eine oder andere Ladungsursache in wechselnd starkem Ausmaß überwiegen kann. Diese Tatsache kommt bei der Hydratation der Zwischenschichtionen und damit der innerkristallinen Quellung der Minerale zum Tragen, da die Intensität der Kation-Schichtpaket-Anziehung durch den Abstand der Ladungen mitbestimmt wird. Wir erfassen deshalb nicht die Anzahl der Ladungen (z. B. Ladungen pro Elementarzelle), sondern nur die an der Schichtpaketoberfläche nach außen wirk- same Ladung, d. h. die (relative) L a d u n g s d i c h t e a n d e r S c h i c h t p a k e t o b e r f l ä c h e ¹⁾. Demzufolge besteht die Mög- lichkeit, daß 2 Minerale der gleichen oberflächlichen Ladungsdichte innerhalb gewisser Grenzen Unterschiede im Feinbau aufweisen, d. h.

¹⁾ Zwar ist die Ladungsverteilung an der Schichtpaketoberfläche ungleich- mäßig, doch als Arbeitsvorstellung kann man eine statistisch homogene Ver- teilung annehmen.

in der Ladungsverteilung auf Oktaeder- oder Tetraedersubstitution oder SiOH-Gruppen, in der Art der die ladungstragenden O-Ionen (bzw. O-Tetraeder oder Oktaeder) umgebenden Ionen, der chemischen Zusammensetzung, des Ordnungsgrades, der Häufigkeit von Fehlstellen usw.

Die Hydratation der Ionen im Zwischenschichtraum

Die elektrostatische Kraft, welche von einem Kation auf ein Anion oder ein Dipol einwirkt, ist proportional Val^2 ; mit steigender Valenz und abnehmendem Radius wächst also das Anziehungsvermögen, und zwar sowohl für Dipole wie für Anionen (hier das Schichtpaket). Betrachtet man nun verschiedene Kationenarten, welche nacheinander in den Zwischenschichtraum eines Dreischichtminerals bestimmter Oberflächen-Ladungsdichte eingeführt werden und läßt man die sterischen Verhältnisse zunächst unberücksichtigt, so dürften diese Kationenarten untereinander keine Unterschiede in ihrem Hydratationszustand zeigen; denn die radius- und valenzbedingten Unterschiede in ihrer elektrostatischen Anziehungskraft würden sich ja in gleicher Weise auf ihre Bindung an die Schichtpakete wie auf ihr Hydratationsvermögen auswirken. Das widerspricht jedoch den Beobachtungen. Es ist deshalb erforderlich, den sterischen Verhältnissen im Zwischenschichtraum eine eingehendere Betrachtung zu widmen.

Im idealen Ionengitter umgeben sich die Kationen mit einer Anzahl von Anionen; die Koordinationszahl der Kationen wird bestimmt durch das Radienverhältnis und die Valenz der Ionen. Im Gleichgewicht von Anziehungs- und Abstoßungskräften (Kation-Anion-Anziehung, Kation-Kation- und Anion-Anion-Abstoßung) stellt sich entsprechend den sterischen Verhältnissen die stabilste unter den möglichen Gittervarianten ein. Denkt man sich eine Änderung der Zusammensetzung derart, daß beispielsweise die Kationen kontinuierlich durch eine andere, in Valenz und/oder Radius verschiedene Kationenart ersetzt werden, treten zunächst Gitterspannungen auf, die schließlich zu einer Umformung, d. h. Anpassung des Gitters an die veränderten sterischen Kräfte-Verhältnisse führen.

Die das Gitter der Dreischichtminerale bestimmenden Ionen sind die allseitig von O-Ionen umgebenen Metallionen der Oktaeder- und Tetraederschicht. Dagegen können die Zwischenschichtionen als Nebenbestandteile gelten, da ihr Ersatz durch eine andere Kationenart, abgesehen von einer möglichen Veränderung der Elementarzelle in c-Achsen-Richtung, keineswegs zu einem Zusammenbruch oder einer Umformung des Schichtpaketgitters führt. Dieses Gitter paßt sich den Zwischenschichtionen nicht an, vielmehr liegen die räumlichen Verhältnisse der Schichtpaketoberfläche fest, während der mit dem Schichtpaket konkurrierende H_2O -Dipol — sobald es in den Zwischenschichtraum eintreten kann — frei beweglich ist.

Ersetzen wir ein Zwischenschicht-Ion durch ein Kation mit kleinerem Radius aber gleicher Valenz, so wird sich diese Verringerung des Radius voll auf eine Zunahme der Hydratationspotenz des Kations auswirken,

denn ein H_2O -Dipol, welcher in den Zwischenschichtraum eintreten kann, wird ja mit einer der Radiusabnahme entsprechenden größeren elektrostatischen Kraft vom Ion angezogen. Eine entsprechende Zunahme der Kation-Schichtpaket-Anziehung könnte man jedoch nur erwarten, wenn sich der periphere Abstand $\text{O}^{2-} \longleftrightarrow \text{Kation}$ um den Betrag der Radiusabnahme verringern würde; die O-Ionen des Schichtpakets (insbesondere die der ladungstragenden Tetraeder) müßten sich dann um diesen Betrag dichter um das ersetzende Kation gruppieren können als vorher um das ersetzte Ion. Diese Anpassung der O-Ionen des Gitters ist jedoch nicht möglich, so daß sich die Verringerung des Ionen-Radius in weit geringerem Umfang auf eine Zunahme der Schichtpaket-Kation-Bindung auswirkt als auf die Zunahme der Hydratationspotenz. Dies bedeutet aber, selbst wenn das ersetzende Kation nicht im hydratisierten Zustand vorliegt, eine Instabilisierung des Gitters.

Unter der gegebenen Konfiguration der O-Ionen der Schichtpaket-oberfläche (hexagonale O-Ringe) ist der geringste periphere Abstand $\text{O}^{2-} \longleftrightarrow \text{Kation}$ bei Belegung mit K^+ gegeben (im Muskowit, $c_0 = 10 \text{ \AA}$, beispielsweise $0,55 \text{ \AA}$).

Durch Ersatz des Kaliums mit Na^+ kann u. U. zwar der Basisflächenabstand verringert werden, falls nicht schon eine Hydratation der Ionen eintritt, doch ist der periphere Oberflächenabstand $\text{O}^{2-} \longleftrightarrow \text{Kation}$ notwendigerweise weiter (im Paragonit, $c_0 = 9,65 \text{ \AA}$, beispielsweise $0,68 \text{ \AA}$) und damit die Zunahme der Kation-Schichtpaket-Anziehung geringer als die der Hydratationspotenz. Die Kationen sowohl innerhalb der Reihe der einwertigen wie innerhalb der Reihe der zweiwertigen Ionen verlieren deshalb die ihnen auf Grund ihrer verschiedenen Ionenradien eigenen Unterschiede im Hydratationsvermögen auch im Zwischenschichtraum nicht¹⁾.

Diese Aussage gilt unabhängig davon, ob die Ionen im Zwischenschichtraum nun hydratisieren können oder nicht. Da eine solche Hydratation eine Gitteraufweitung erforderlich macht, welche Energie benötigt, kann sie erst dann eintreten, wenn die von den in den Zwischenschichtraum eindringenden H_2O -Molekülen zu leistende Aufweitungsarbeit durch die freiwerdende Hydratationsenergie kompensiert wird. Die Aufweitung erfolgt dabei entgegen der vom Kation vermittelten gegenseitigen Anziehung der Schichtpakete. Die Bindung der Kationen an die Schichtpakete ist ja so zu denken, daß die sich zwischen ihnen und den ladungstragenden O^{2-} -Tetraedern ausbildenden elektrischen Felder räumlich ineinander übergehen, also ein die ganze Zwischenschicht durchlaufendes Feld aufbauen. Daraus ergibt sich, daß die Kationen von beiden Schichtpaketen in Abhängigkeit von deren oberflächlicher Ladungsdichte angezogen werden und folglich als eine, mittels Fourier-Analysen recht gut zu erfassende Ionen-ebene in der Zwischenschichtmitte angeordnet sind.

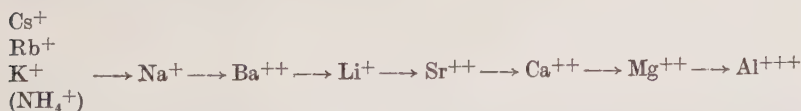
¹⁾ Die Polarisierbarkeit der Ionen, welche des öfteren mit zur Begründung der unterschiedlichen Bindung der Ionen an die Schichtpakete herangezogen worden ist (18), kann dagegen zumindest im Falle ein- und zweiwertiger Kationen vollkommen vernachlässigt werden.

Die zweiwertigen Ionen zeigen darüber hinaus noch eine weitere sterische Besonderheit. Da sie auf Grund ihrer doppelten Ladung nur in der halben Anzahl der einwertigen Ionen im Zwischenschichtraum auftreten können, ist ihr mittlerer Abstand zu den Schichtpaketoberflächen (Kation-Anion-Abstand) relativ größer. Sie weisen also einen noch größeren Unterschied zwischen dem echten Ionenradius (Kristallradius, welcher das Hydratationsvermögen bestimmt) und dem scheinbaren Radius (Kation-Anion-Abstand, welcher ihre Anziehung an das Schichtpaket bestimmt) auf als die einwertigen Ionen. Da die Anziehungskraft proportional $1/r^2$ abnimmt, kommt folglich die Hydratationspotenz der zweiwertigen Ionen insgesamt gegenüber ihrer Anziehung an die Schichtpakete noch stärker zur Geltung. Das trifft in besonderem Maße für die dreiwertigen Ionen, so z. B. das Al^{+++} , zu.

Hieraus läßt sich folgende Beziehung ableiten:

Abnehmender Radius und steigende Valenz erhöhen die Hydratationspotenz der Zwischenschichtionen vergleichsweise stärker als die Bindung dieser Ionen an die Schichtpakete und erniedrigen damit die Stabilität der Schichtpaket-Kation-Schichtpaket-Bindung. Übersteigt die Hydratationspotenz die Kation-Anion-Anziehung, so bildet das von einer Hydrathülle umgebene Ion den stabileren Zustand. Je geringer die wirksame Ladungsdichte an der Schichtpaketoberfläche, d. h. je geringer die mineralbedingte Anziehung der Ionen an das Schichtpaket, desto geringer kann die erforderliche Hydratationsenergie sein, welche die Aufweitungsarbeit der in den Zwischenschichtraum eintretenden H_2O -Moleküle kompensieren muß; bei desto geringerem Hydratationsvermögen der Ionen wird bereits deren hydratisierter Zustand im Zwischenschichtraum realisiert.

Die theoretische Einordnung aller in Frage kommenden Kationen in eine einzige, ein- und zweiwertige Ionen umfassende Ionen-Reihe zunehmender Hydratationsneigung im Zwischenschichtraum ist problematisch, da wenige quantitative Anhaltspunkte gegeben sind. Sie wurde dennoch durchgeführt und zwar an Hand einer kombinierenden Auswertung der theoretischen Hydratationspotenz im Zwischenschichtraum, vorliegender Einzelangaben über relative Auswirkung des Ionenbelages an Dreischicht-Mineralen sowie eigener vorläufiger Beobachtungen (5). Die sich daraus ergebende Ionenreihe zeigt eine gewisse Überlappung der ein- und zweiwertigen Ionen, die jedoch nicht vollständig gesichert ist:



Diese Ionen-Reihe vom Cs^+ zum Al^{+++} drückt also die wachsende Wahrscheinlichkeit aus, mit der bei gegebener Ladungsdichte an den

Schichtpaket-Oberflächen eines Minerals die Ionen im Zwischenschicht-raum hydratisiert sind und mit der darüber hinaus in der gleichen Abfolge auch die Annäherung des Radius des hydratisierten Ions an den Stokes-Radius erfolgt, wenn dieser auch nicht erreicht wird.

Ein Vergleich der Stokes-Radien mit den Basisabständen einiger Montmorillonite und Vermikulite bei unterschiedlicher Ionenbelegung, die in der Literatur zu finden sind (19, 20), ergab, daß der Zwischenschichtabmesser dieser Minerale stets kleiner war als der Stokes-Radius, daß aber im allgemeinen der Grad der Annäherung an den Stokes-Radius der oben aufgeführten Ionen-Reihe folgte. Diese partielle Verengung des Hydratations-Radius läßt sich wohl am besten durch eine Abflachung der Hydratations-Sphäre der Ionen unter dem Einfluß der zweiseitig parallelen Anordnung der negativen Ladungen auf den Schichtpaketoberflächen erklären, jedoch leitet sich aus der Annahme *Auduberts* von nebeneinander vorliegenden, unterschiedlichen Hydratationsstufen die andere, zusätzliche Deutungsmöglichkeit durch einen geringeren Hydratationsgrad ein und desselben Ions bei zunehmender Ladungsdichte des Minerals ab. Ein kontinuierlicher Übergang vom vollhydratisierten zum nichthydratisierten Zustand, der in konzentrierten Lösungen immerhin diskutabel wäre, ist im Zwischenschichtraum allerdings nicht denkbar, da der relativ große Durchmesser des H_2O -Dipols (2,8 Å) unter den besonderen räumlichen Verhältnissen des Zwischenschichtraumes die Möglichkeiten seiner Gruppierung beschränkt. So beträgt der Basisabstand des Montmorillonits bei einer Molekülschicht Wasser im Zwischenschichtraum 11,8–12 Å; auf Grund ihres Dipol-Charakters kann ein weitgehendes Einrücken der Wassermoleküle in die hexagonalen Aussparungen der Tetraederschicht, wie es beim Kalium-Ion beobachtet wird, nur unter großem Druck stattfinden (Illit). Darüber hinaus mögen andere, raumbedingte Beschränkungen der möglichen Konstellationen im Zwischenschichtraum und damit der möglichen Basisabstände vorkommen. So beobachtet man oft größere Basisabstände von Ca-Ionen gegenüber Mg-Ionen, obwohl doch das Mg-Ion stärker hydratisiert ist, denn der kleinere Radius des Magnesiums erlaubt eine dichtere Packung der Wassermoleküle im Zwischenschichtraum.

C. Diagnostische Erfassung und Charakterisierung der Dreischicht-Tonminerale

Der Basisflächenabstand bei variiertem Ionenbelegung im H_2O -Dipol-System

Aus der vorhergehenden Darstellung ergibt sich die verallgemeinernde Betrachtungsweise, nach der sich der Basisabstand bei einheitlichen Außenbedingungen¹⁾ auf Grund des Kräfte-Gleichgewichtes von hydrationsbedingter *Expansion*²⁾ und Schichtpaket-(Kation)-

¹⁾ Es muß betont werden, daß diese Betrachtung nicht für hohe Wassergehalte der Tone gilt, da dann noch andere Faktoren, wie z. B. die Dissoziation der Ionen, zu berücksichtigen sind.

²⁾ Die Hydratation der inneren Schichtpaketoberfläche wirkt ebenfalls als Expansionskraft. Sie steht jedoch in Konkurrenz zur Hydratation der Kationen und spielt — wie bereits von *Mackenzie* (10) hervorgehoben — wegen der starken Polarisierbarkeit der O^{2-} - bzw. OH^- -Ionen nur bei schwach oder gar nicht hydratisierten Zwischenschichtionen und bei geringer Ladungsdichte der Schichtpaketoberfläche (Montmorillonit) eine merkliche Rolle.

Schichtpaket-Attraktion einstellt. Mit steigender Ladungsdichte der Schichtpaketoberfläche wächst die Attraktionskraft. Innerhalb der Ionen-Reihe nimmt vom Cs^+ zum Al^{+++} die Expansionskraft zu. Belegt man nun ein bestimmtes Dreischicht-Tonmineral nacheinander mit allen Ionen dieser Reihe, beginnend mit dem stärkst hydratisierten, so wird der Basisflächenabstand die abnehmende Expansion widerspiegeln (Einschränkungen s. w. u.): Der Halbmesser der Zwischenschicht ist zunächst dem Stokes-Radius der Ionen mehr oder minder angenähert; je geringer die Hydratationspotenz der Ionen ist, desto stärker wird er jedoch verengt, bis schließlich — mit irgendeinem Ion dieser Reihe — die Kontraktionskraft so weit überwiegt, daß das Ion dehydratisiert, und die Basisflächen sprunghaft auf ihren jeweiligen Minimumabstand gebracht werden.

In diagnostischer Hinsicht ist die zuletzt erwähnte sprunghafte Änderung des Basisabstandes, die durch eine Hydratation resp. Dehydratation der Zwischenschichtionen ausgelöst wird, sowie die Bestimmung des diese Änderung auslösenden Ions von besonderem Interesse. Dagegen bietet der Grad der Abweichung des Zwischenschicht-Halbmessers vom Stokes-Radius der in Lösung hydratisierenden Ionen weit weniger Anhaltspunkte, da

1. dieser oft durch begrenzte sterische Möglichkeiten der Dipolgruppierung um das Kation beeinflusst wird (Ca^{++} — Mg^{++}),
2. die Reflexe gerade in Bodentonen meist zu diffus sind, um geringere Abweichungen festzustellen (dieses Dilemma wird besonders bei den noch zu erwähnenden Kantenaufblätterungen und ungeordneten Wechsellagerungen offenbar), und
3. gerade bei den interessanten, schwach hydratisierten Ionen die Schichtpaket-Hydratation den Halbmesser des Zwischenschichttraumes mitbestimmen kann (Na^+).

Die sprunghafte Verlagerung der Basisreflexe auf den jeweiligen Minimalabstand werden wir zur Vereinfachung deshalb im weiteren als Kontraktion schlechthin bezeichnen.

Wird die wirksame Oberflächenladung des Minerals erhöht oder erniedrigt, tritt die Kontraktion (wenn man vom aufgeweiteten Zustand ausgeht) schon bei stärker hydratisierten bzw. erst bei noch schwächer oder gar nicht hydratisierten Ionen ein. Im Extremfall, beim schwach geladenen Montmorillonit, kann sie dann wegen der zur Geltung kommenden Hydratation der Schichtpaketoberfläche ganz ausbleiben.

Diese Beziehungen sollen in dem folgenden Schema (Tab. 2) zum Ausdruck gebracht werden, welches in der Waagerechten Stufen zunehmender Ladungsdichte der Minerale aufführt und in der Senkrechten die für eine Belegung in Frage kommenden Kationen in der Reihenfolge zunehmender Wahrscheinlichkeit der Hydratation im Zwischenschichttraum. Die diagonale, treppenförmige Linie trennt für jede

Tabelle 2

Mineralstufen der Dreischicht-Tonminerale mit steigender Ladungsdichte und der Übergang vom aufgeweiteten zum kontrahierten Zustand in Abhängigkeit vom Ionenbelag (im lufttrockenen Zustand) im H_2O -Dipol-System

Stufen steigender Ladungsdichte der Minerale									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Steigende Expansionskraft auf Grund zunehmender Hydratationspotenz der Ionen	Al	Al	Al	Al	Al	Al		↑	
	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg			
	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Expansionseffekt		
	Li	Li	Li	Li	Li	Li	Kontraktionseffekt		
	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba			
	Na	Na	Na	Na	Na	Na			
	NH_4	NH_4	NH_4	NH_4	NH_4				
	K	K	K	K	K	K			
Steigende Kontraktionskraft auf Grund wachsender Ladungsdichte der Schichtpakete									

Stufe der Mineralladungsdichte die expandierenden von den kontrahierend wirkenden Ionen.

Dieses Schema verdeutlicht das Expansions-Kontraktions-Verhalten der Dreischicht-Tonminerale sowie das Untersuchungsprinzip: Zur Charakterisierung eines unbekannten, strukturell und chemisch nicht faßbaren Dreischicht-Minerals wird das expandierende bzw. kontrahierende Grenzion bestimmt. Eine derartige Untersuchung im H_2O -Dipol-System dürfte insbesondere für Minerale mit niedriger Ladungsdichte interessant sein, also für die Stufen 1—5, welche etwa die Minerale der Montmorillingruppe sowie vermiculitartige Minerale mit niedriger Ladung umfassen¹⁾. Dreischichtminerale mit höherer Ladungsdichte (vermiculitartige Minerale mittlerer bis höherer Ladung, aufgeweitete Illite), also etwa von Stufe 6 aufwärts, entziehen sich dagegen einer weiteren Aufgliederung durch diese Methode und zwar aus zwei Gründen:

1. Die Zunahme des hydrationsbedingten Expansionseffektes innerhalb der Ionen-Reihe verläuft ja ebensowenig gleichmäßig von Ion zu Ion wie die Zunahme der Hydratationspotenz selbst. Gerade zwischen Ba^{++} und Li^+ einerseits und Ca^{++} und Mg^{++} andererseits scheint der Sprung relativ groß zu sein, so daß Li^+ und Ca^{++} die Grenzionen für einen ziemlich weiten Bereich der Mineralladungsdichte bilden.

¹⁾ Der Begriff „vermiculitartig“ wird, der bodenkundlichen Praktik entsprechend, für Boden-Tonminerale verwandt, deren Ladungsdichte zwischen der der Illite und der der Montmorillingruppe steht. Eine ausführlichere Diskussion des „Vermikulits“ folgt im Teil D der vorliegenden Arbeit.

2. Dieser Bereich zieht sich offenbar bis annähernd zum Illit hin und umfaßt dabei eine Reihe von Ladungsstufen, in denen die Austauschbarkeit einiger Ionen bereits behindert ist (siehe weiter unten). So sind bislang keine Illite mit Ca^{++} -, Mg^{++} - oder Al^{+++} -Belegung bekannt, welche es erlauben würden, die Grenzlinie Expansion-Kontraktion bis zum Al^{+++} durchzuziehen. Zwar wird mehrfach über annähernd vollständige Umbelegung von Illiten mit Ca- bzw. Mg-Ionen berichtet, welche eine Aufweitung auf 14\AA Basisflächenabstand zur Folge gehabt haben soll, doch war dabei weder das Material, d.h. die Art seiner Gewinnung (NH_4^+ -Belegung) über jeden Zweifel erhaben, noch konnte die Möglichkeit der Gitterveränderung (in Form einer Ladungsabnahme) durch die sich meist über viele Wochen hinziehende Behandlung mit Salzlösung außer Frage gestellt werden.

Um diesen Mineralbereich dennoch weiter zu untergliedern, bieten sich einmal die Verwendung von Glycerin und zum anderen die Untersuchung der Austauschbarkeit schwach hydratisierter Ionen als Methode an.

Der Basisabstand bei variiertem Ionenbelegung im Glycerin-Dipol-System

Die bisherigen Überlegungen über den Einfluß der Ladungsdichte der Schichtpaketoberflächen und der Ionenart auf den Expansions-Kontraktions-Gleichgewichtsabstand der Basisflächen lassen sich prinzipiell auf den Fall übertragen, daß an Stelle des Wassermoleküls andere permanente Dipole vorliegen, also beispielsweise die als mineraldiagnostische Hilfsmittel häufig verwandten Glycerin- und Äthylenglykol-Dipole. Die Größe dieser Moleküle beschränkt ihre Gruppierungsmöglichkeiten um den Ladungsträger im Zwischenschichtraum jedoch weitaus mehr als diejenigen der Wassermoleküle, so daß wir hier im wesentlichen nur mit 2 Modifikationen des Einbaus zu rechnen brauchen, nämlich ein- und zweimolekulare Schichten. Zunahme der wirksamen Ladungsdichte des Minerals bedingt erwartungsgemäß eine Verminderung bzw. eine Verhinderung des Einbaus von Glycerin- oder Glykolmolekülen in den Zwischenschichtraum. Schwerer ist es dagegen, den Einfluß der Ionenart abzuschätzen.

In Tabelle 3 sind die Untersuchungsergebnisse von Barshad und Walker (4) über den Einbau von Glycerinschichten in den Zwischenschichtraum von Montmorillonit und 2 feingemahlene Vermikuliten mit verschiedenem negativem Ladungsüberschuß pro Elementarzelle bei variiertem Ionenbelegung dargestellt.

Diese Ergebnisse, die noch durch die Tatsache erweitert werden können, daß beide Vermikulite auch bei Al^{+++} -Belegung nur eine ein-

Tabelle 3

Einbau von ein- und zweimolekularen Glyzerinschichten in den Zwischenschichtraum eines Montmorillonits (nach Barshad) und zweier Vermikulite unterschiedlicher Ladungsdichte (nach Walker) in Abhängigkeit vom Ionenbelag

	Montmorillonit 0,5 ¹⁾	Vermikulit 0,5—0,7 ¹⁾	Vermikulit 0,8 ¹⁾	
	Ca	Ca	Ca	Einbau einer bimolekularen Glyzerinschicht
	Sr	Sr	Sr	Einbau einer monomolekularen Glyzerinschicht
	Ba	Ba	Ba	
	Mg	Mg	Mg	
	Li	Li	Li	
	Na	Na	Na	
	NH ₄	NH ₄	NH ₄	Kontraktion der Basisflächen
	K	K	K	
Steigendes Solvations- und Expansionsvermögen der Ionen				
				Steigende Ladungsdichte der Minerale

molekulare Glyzerinschicht einbauen, zeigen doch eine auffällige Umstellung in der Ionen-Reihe, welche vorher zur Darstellung wachsender Wahrscheinlichkeit der Hydratation im Zwischenschichtraum aufgestellt worden ist. Die Tatsache, daß gerade Mg^{++} und Al^{+++} mit ihren kleinen Kristallradien sich im Zwischenschichtraum gegenüber dem Glyzerin-Dipol ganz anders zu verhalten scheinen als gegenüber dem H_2O -Dipol, legt doch die Vermutung nahe, daß sterische Faktoren beim Einbau von Glyzerin-Molekülen eine maßgebliche Rolle spielen. In viel stärkerem Maße als bei der Verwendung von H_2O -Dipolen werden wir auf empirische Ergebnisse von entsprechenden Untersuchungen an Bodentonmineralen angewiesen sein, um zu einem eindeutigen Schema des Expansions-Kontraktions-Verhaltens der Dreischichtminerale im Glyzerin-Dipol-System zu gelangen. Um eine notwendige Vergleichbarkeit der unter verschiedenen Umständen gewonnenen Ergebnisse zu sichern, wird auch eine gewisse Standardisierung der Analysentechnik erforderlich sein (s. u.).

Festlegung von schwach hydratisierten Ionen unter dem Einfluß der wirksamen Oberflächenladung der Schichtpakete

Aus dem Untersuchungsprinzip, durch wechselnde Belegung unbekannter Minerale mit verschiedenen Ionenarten ihr innerkristallines Aufweitungsverhalten zu bestimmen und daraus auf ihre relative La-

¹⁾ Negativer Ladungsüberschuß pro Elementarzelle, bedingt durch isomorphe Substitution.

dungsdichte zu schließen, ergibt sich zwangsläufig die Forderung, daß jede Belegung vollständig sein, d. h. die ganze Zwischenschicht erfassen muß. Da die Ionen eine unterschiedliche gegenseitige Eintauschfähigkeit und Austauschbarkeit besitzen und ihre Bindungsfestigkeit in Abhängigkeit vom Mineral schwankt, besitzen die bekannten Methoden des Ionen-Eintausches auch hinsichtlich ihrer Erfassung der Zwischenschichtionen nur konventionellen Charakter. Mit steigender Ladungsdichte des Minerals verschiebt sich das Verteilungsgleichgewicht zwischen den Ionen der Umtauschlösung und den Zwischenschichtionen immer mehr zugunsten der letzteren, so daß der Umtauscheffekt verringert wird. Schließlich kann bei Mineralen mit hoher Ladungsdichte der Punkt erreicht werden, wo wegen der geringen Dissoziationsneigung der Zwischenschichtionen der Belegungszustand mittels einer nicht übermäßig ausgedehnten oder intensivierten Ionenumtauschmethode nicht wesentlich geändert wird. Man spricht in diesem Fall von einer „Festlegung“ der Ionen, wobei allerdings dieser Begriff relativ, d. h. in Relation zur verwandten Umtauschmethodik, verstanden werden muß.

Wenn ein Dreischichtmineral mit hoher Ladungsdichte, welches in kontrahiertem Zustand vorliegt oder durch Eintausch schwach oder gar nicht hydratisierter Ionen in diesen Zustand gebracht wird, eine bestimmte Ionenart „festlegt“, so läßt sich die Kontraktion mittels eines gleichartigen Umtauschvorganges durch beispielsweise Ca-Ionen nicht rückgängig machen: sie ist „irreversibel“, wobei der Begriff „Irreversibilität“ in seiner Relativität eng mit dem Begriff der Festlegung verknüpft ist.

Da die „irreversible“ Kontraktion eine Funktion der wirksamen Ladungsdichte ist, läßt sie sich diagnostisch zur weiteren Untergliederung der Dreischichtmineralstufen mit hoher Ladungsdichte verwenden. Die Festlegungsneigung ist natürlich am stärksten unter den nicht hydratisierten Ionen, unter denen das Kaliumion — aus sterischen Gründen verständlich — diese Eiseheinung in besonders starkem Maße zeigt. Dagegen scheinen andere Ionen, wie z. B. Na^+ oder Ba^{++} , nicht verwendbar zu sein. Eine methodische Differenzierung läßt sich noch durch eine Änderung der Ionen-Eintausch- bzw. Austausch-Methodik erzielen (17).

Untersuchungsbeispiele an natürlichen Dreischichtmineralen

Für die vorgeschlagene Untersuchung des innerkristallinen Quellungsverhaltens kommen drei Untersuchungstechniken zur Anwendung, nämlich die Bestimmung der Basisflächenabstände bei variierter Ionenbelegung im H_2O -Dipol- und im Glyzerin-Dipol-System sowie die Erfassung der Festlegung, in erster Linie von Kaliumionen (verbunden mit irreversibler Kontraktion).

An dieser Stelle soll nur ein erläuterndes Beispiel für die Unterscheidbarkeit von Dreischichtmineralen unterschiedlicher Ladungsdichte mittels der beschriebenen Methodik gegeben werden. Die Minerale a, b und c, welche von uns in verschiedenen Böden und pedogenen Sedimenten neben Kaolinit und Illit einzeln oder im Gemisch wiederholt gefunden wurden¹⁾, besitzen im natürlichen Zustand²⁾ übereinstimmend einen Basisflächenabstand von etwa 14 Å. Alle drei zeigen auch eine Kontraktion der Basisflächen bei Belegung mit K^+ , Na^+ und, soweit von uns bestimmt, auch mit Ba^{++} und Li^{+3}). Sie liegen also alle im Bereich der Dreischichtminerale mit mittlerer bis höherer Ladungsdichte. Nur im Falle a und b ist jedoch die K^+ -bedingte Kontraktion irreversibel, d. h. durch eine Umbelegung des Minerals (mit Ca^{++}) mittels einer gebräuchlichen Ionen-Umtausch-Methode nicht rückgängig zu machen. Demgemäß läßt sich c bereits als das Mineral mit der geringeren Ladungsdichte ausklammern. Im Glycerin-Dipol-System zeigt es — wie die Minerale der Montmorilingruppe, zu deren Diagnose dieses Merkmal ja ursprünglich verwandt wurde, — eine Expansion der Basisflächen auf ca. 18 Å, wenn es mit Ca^{++} (oder Mg^{++}) belegt ist. Dasselbe Merkmal tritt jedoch auch beim Ca^{++} -belegten Mineral b auf, so daß dieses wiederum eine niedrigere Ladungsdichte besitzen muß als a, welches in keinem Belegungszustand eine bimolekulare Glycerinschicht einbaut⁴⁾. Mit dieser Aufgliederung ist natürlich noch nicht gesagt, daß zwei Minerale a (resp. b oder c) eine wirklich gleiche Ladungsdichte der Schichtpaketoberflächen besitzen. Mittels einer differenzierteren Untersuchung, d. h. Verwendung einer größeren Zahl von Ionen, dürfte es möglich sein, auch noch feinere Unterschiede zu erfassen.

Diagnostische Schwierigkeiten

Die bislang abgeleiteten und dargestellten Gesetzmäßigkeiten des innerkristallinen Quellungsverhaltens können nun allerdings scheinbar

¹⁾ a) Verbreitetes Dreischichtmineral in Lössen und Verwitterungsböden des Muschelkalks und Buntsandsteins. — b) Als dominierendes Dreischichtmineral in Auenlehmen der Weser gefunden. — c) Als biotit- und chloritbürtiges, dominierendes Tonmineral subtropischer Schwarzerden und Rotlehme auf Granodiorit festgestellt (23), stellenweise im Gemisch mit „swelling chlorite“ (siehe 24).

²⁾ Im Bodenprofil bzw. nach Abschlämmung des Tones mit Wasser.

³⁾ Der Eintauch erfolgte im Zentrifugenverfahren durch fünfmaligen Lösungsumtausch in 0,5 bis 1 n Chloridlösungen.

⁴⁾ Entsprechend der apparativen Anforderung der von uns verwandten Textur-Kamara nach Jasmund, in der ein mit Zaponlack präparierter Tonfilm gebeugt in den Strahlengang gebracht wird, erfolgt die Sättigung mit Glycerin nach der Sedimentation des Tonfilmes. Das vorsichtig von der Seite her mit Glycerin überzogene Präparat wird anschließend zur Beseitigung überschüssiger Glycerinmengen in den Trockenschrank (80° C) gebracht, bis die Oberfläche nur noch einen leichten Glycerinschleier erkennen läßt. Die auf diese Weise erzielbare Aufweitung scheint nur geringfügig unterhalb der maximal möglichen zu liegen.

empfindlich gestört werden, wenn die vollständige Belegung des Zwischenschichttraumes mit einem bestimmten Ion aus vorher nicht erwähnten, ladungsunabhängigen Ursachen heraus behindert ist, oder eine rein mechanische Störung des Expansions-Kontraktions-Mechanismus vorliegt. Letzteres könnte z. B. durch organische Substanzen ausgelöst werden oder unter Umständen durch Eisen-, resp. Aluminium-Aquoxyde, welche in den Zwischenschichträumen liegen. Diese behindern natürlich ebenfalls, wie möglicherweise schon einfache Ummantelungen mit organischer Substanz, den Eintausch von Ionen. Nach unseren bisherigen Beobachtungen scheinen allerdings diese Fälle im Boden relativ selten vorzukommen. Eine offensichtliche Störung (der K^+ -bedingten Kontraktion) durch organische Substanz fanden wir nur einmal, u. z. im schwarzen Fließplasma einer subtropischen Schwarzerde (Regur — 23). Häufig treten dagegen Dreischichtminerale auf mit unterschiedlichem Grad der Blockierung von Zwischenschichträumen durch Al-Ionen, welche im normalen pH-Bereich der Böden wie der Ionen-Umtausch-Lösungen schwer bzw. nicht umtauschbar sind. Es handelt sich hierbei um Verwitterungsbildungen von Dreischichtmineralen im sauren Milieu.

Wie bei der Herstellung von H^+ -Ionen durch Säuren oder H^+ -Austauschern findet in sauren Böden unter dem Einfluß zunehmender Belegung mit H_3O^+ eine Freisetzung von Metallionen des Gitters statt. Die dabei auftretenden $Al^{+++}(H_2O)_6$ -Ionen werden — nach der Vorstellung von P a h o H s u und R i c h (25) — bei diesem Vorgang oder einer folgenden Alterung in Hydroxy-Komplex-Ionen $Al^{+++}(H_2O)_5(OH)^-$ überführt und in dieser Form, bzw. als Hydroxy-Polymere, festgelegt. Minerale mit hoher Aluminium-Festlegung besitzen einen weder durch Eintausch anderer Ionen noch durch Glycerinbehandlung, sondern nur durch Dehydratation veränderbaren Basisabstand von etwa 14 Å. Entfernung der Komplex-Ionen durch weitgehende Anionisierung bei hohem pH zeigt, daß das nicht blockierte Mineral eine sehr unterschiedliche Ladungsdichte besitzen kann. Handelt es sich beispielsweise bei den in Norddeutschland verbreiteten Vorkommen in sauren Braunen Waldböden um Minerale mit hoher Ladungsdichte, welche mit K^+ irreversibel kontrahieren, so konnte T a m u r a (26) aus der Zone der Brown Podzolic soils der USA Al-blockierte Minerale beschreiben, welche aus Mineralen mit niederer Ladungsdichte hervorgegangen waren und nach der Entfernung des Aluminiums, wie diese eine bimolekulare Glycerinschicht einbauen.

Während die Dreischichtminerale mit hohem Festlegungsgrad für Aluminium wegen ihres stabilisierten Basisflächenabstandes von vornherein auffallen, bereitet die Erkennung schwach blockierter Minerale oft Schwierigkeiten. Auf Grund der hohen Hydratationsenergie des Al-Ions genügt schon eine geringere Häufigkeit dieser Ionen im Zwischenschichtraum, um das normale innerkristalline Quellungsverhalten zu verschleiern oder zu verändern. Beispielsweise finden sich in den frühzeitig entkalkten Lössen häufig Minerale mit hoher Ladungsdichte, die, obwohl sie keinerlei Aufweitung mit Glycerin über 14 Å hinaus zeigen, mit Ba^{++} und Na^+ nicht mehr kontrahieren. Mit stärkerem Versauerungsgrad kann dann die Kontrahierbarkeit mittels Lösungseintausch von K^+ verlorengehen, während sie gleichzeitig durch verschärften Eintausch (Eintrocknen in konzentrierter Salzlösung bei 70° C) noch zu erzielen ist. Erst bei noch stärkerer Aluminium-Freisetzung und -Festlegung wird der erwähnte, leicht erkennbare, stabile Zustand erreicht.

Ein weiteres, nicht zu unterschätzendes Problem der Diagnose ist die Sichtbarmachung der durch die variierte Ionenbelegung erzielten Veränderungen der Basisabstände. Während dies bei rein vorkommenden Mineralen im allgemeinen gegeben ist, treten bei Gemischen jedoch auf Grund der mit einer Basisreflexverlagerung oft verbundenen Änderung der Linienintensität und -scharfe, der Intensitätsverhältnisse zwischen Reflexen verschiedener Ordnung sowie der Überlagerung von (001)-Reflexen verschiedener Minerale bisweilen erhebliche Schwierigkeiten auf, besonders wenn die zu untersuchenden Mineralkomponenten nur einen geringen Anteil ausmachen oder sehr diffuse Röntgenspektren ergeben. Unsere Erfahrungen¹⁾ mit Tonfraktionen aus indischen, jugoslawischen und deutschen Böden, also aus einem auch hinsichtlich des Muttergesteins, des Klimas und der Bodengenetik sehr weiten Herkunftsbereich, haben gezeigt, daß aus diesen Gründen in einigen Bodentonen die Charakterisierung der einzelnen Komponenten nicht oder nur oberflächlich möglich ist. Die Art der oft schwer zu beseitigenden Aggregation scheint in vielen dieser Fälle für die Schwierigkeiten bei der Röntgenanalyse mitverantwortlich zu sein; zum Teil sind diese wohl auch — wie gerade bei aufgeweiteten Illiten mit hoher Ladungsdichte — durch die Art der Mineralverwitterung bedingt.

Aufweitungserscheinungen am Illit, die sich im Röntgenspektrum durch das Auftreten eines diffusen Bandes von 10–14 Å oder einer zusätzlichen Linie bei 14 Å andeuten, sind oft so erklärt worden, daß im Illitmineral Zonen mit durchlaufender, d. h. die gesamte Zwischenschicht erfassender Aufweitung entstehen. Obwohl sich diese Vorstellung nicht in jedem Fall widerlegen läßt, spricht doch die Art der schon mikroskopisch (Phasenkontrastverfahren) erkennbaren Randaufblätterung der Illite sowie ihre im Vergleich zur Dicke sehr große flächenhafte Ausdehnung mehr für randliche Aufweitungszone mit unverändertem Kern. Das Röntgenspektrum dieser aufgeweiteten Illite mit ihrem scharfen 10 Å-Reflex und den diffusen Bändern, die entweder zum Kleinwinkelbereich hin abnehmen oder bei etwa 14 Å ihr Maximum an Intensität besitzen, sprechen ebenfalls für diese Vorstellung.

Die weitaus meisten der von uns untersuchten Tone und Tonfraktionen ließen jedoch eine mehr oder minder weitgehende Charakterisierung ihrer hauptsächlichen Komponenten zu. Selbst Gemische von 14 Å-Dreischicht-Tonmineralen unterschiedlicher Ladungsdichte konnten unter den genannten Voraussetzungen mit Hilfe der beschriebenen Untersuchungsmethodik noch aufgliedert werden.

D. Ein Vorschlag zur systematischen Untergliederung und Nomenklatur der Dreischicht-Tonminerale

Mit der im letzten Jahrzehnt erfolgten sprunghaften Ausdehnung und Vertiefung tonmineralogischer Untersuchungen insbesondere an

¹⁾ Kristalloflex II der Fa. Siemens-Reiniger unter Verwendung der Texturkamera nach Jasmund (Kobalttröhre $K\alpha$ 1,79 k \times , Fe-Filter).

Böden und pedogenen Sedimenten ist zugleich das Bedürfnis nach einer umfassenden Ordnung der Tonminerale gewachsen, die einerseits als Verständigungsbasis dienen sollte, andererseits eine bessere Erfassung und Interpretation der verwitterungsbedingten, fließenden Übergangsstadien einzelner Tonmineralformen ermöglichen müßte. Eine Anzahl von diesbezüglichen Vorschlägen ist kürzlich veröffentlicht worden (28); die einzelnen Vorschläge gleichen sich insofern, als sie eine Unterteilung sämtlicher silikatischer Tonminerale in Ketten- und Schichtsilikate sowie eine weitere Aufgliederung der letzteren in Zweischicht- und Dreischichtminerale vornehmen (angelsächsische Bezeichnung „1 : 1 und 2 : 1 layer silicates“).

In bodenkundlicher Sicht ist nun die weitere Auftrennung der Dreischichtminerale von besonderem Interesse. Auch hier lassen sich nur geringe Abweichungen der einzelnen Vorschläge untereinander feststellen. Die Klassifizierung einzelner Dreischicht-Mineralen erfolgt im wesentlichen auf Grund kombinierter, chemischer, optischer und strukturanalytischer Untersuchungen. Damit wird ein gesamtanalytisches kristallechemisch-physikalisches Ordnungsprinzip angestrebt, das jedoch zumindest in der Bodenkunde aus eingangs erläuterten Gründen nur in sehr beschränktem Maße eine praktische Anwendung finden kann. Eine Ordnung der Tonminerale muß sich zwangsläufig an den methodischen Unterscheidungsmöglichkeiten orientieren. Da sich das röntgenographisch verfolgbare innerkristalline Quellungsverhalten als aussichtsreichstes Bestimmungs- und Unterscheidungsmerkmal der Dreischichttonminerale anbietet, baut unser Vorschlag zur systematischen Untergliederung auf diesem Merkmal auf.

Wir sind uns natürlich darüber im klaren, daß eine Ordnung der Dreischicht-Tonminerale grundsätzlich auf Grund kristalloptischer, kristallechemischer oder thermographischer Merkmale erfolgen kann, soweit diese Merkmale zu bestimmen sind. In einem endgültigen System gilt es, diese Merkmale zusammen mit dem der innerkristallinen Quellung in sinnfälliger Unterordnung zu verknüpfen. Unsere geringe Kenntnis der Dreischicht-Tonminerale insbesondere der Böden und Sedimente erlaubt es allerdings nicht, solch ein endgültiges System aufzustellen. Vielmehr können vorläufig noch Systeme, welche auf Grund unterschiedlicher Kriterien gewonnen worden sind, gleichberechtigt nebeneinander stehen. Ihre Kombination sowie die Herausstellung von Gruppen, Untergruppen, Species usw. wäre dabei Aufgabe einer ausführlichen Diskussion. Wir sind allerdings der Meinung, daß das Merkmal der innerkristallinen Quellung wegen seiner relativ guten Erfäßbarkeit die beste Aussicht haben dürfte, als übergeordnetes Kriterium zur Aufgliederung der Dreischichtminerale in Mineralgruppen zu dienen.

Wir sind dabei von der Vorstellung ausgegangen, daß sich alle Modifikationen der Dreischicht-Tonminerale — unabhängig von ihrer Genese, aber auch unabhängig von der Beteiligung verschiedener Ladungsursachen an der Gesamtladung (Gitterersatz in Oktaeder- und Tetraederschicht, sowie SiOH-Gruppen der Schichtpaketoberfläche) und von der chemischen Zusammensetzung — in eine kontinuierliche

Mineralreihe mit einer vom Illit zum Montmorillonit abnehmenden effektiven Ladungsdichte einordnen lassen und ein ihrer Stellung im System entsprechendes innerkristallines Quellungsverhalten zeigen. Diese Stellung der Einzelminerale innerhalb der Reihe beinhaltet, wie bereits betont, noch keine genetische Aussage, da es sich ja um ein künstliches, eng mit der angewandten Untersuchungsmethode verknüpftes System handelt.

Dennoch liegt die Annahme nahe, daß die Verwitterungsprozesse der Dreischichtminerale im Boden mit einer kontinuierlichen oder sprunghaften Verringerung der Ladungsdichte verbunden sind, eine Annahme, die auch durchaus den bisherigen Beobachtungen entspricht und gerade im Falle des trioktaedrischen Illits gestützt werden konnte (29, 23). Der Chemismus dieser Ladungsverringering ist dabei noch unklar und dürfte auch mineralbedingt unterschiedlich sein. Für den Biotit ist z. B. eine mit der verwitterungsbedingten Aufhellung einhergehende Oxydation des Fe^{++} -Ions gefordert worden (29, 30). Darüber hinaus dürfte jedoch dem Eintausch von Protonen in das Gitter eine sehr große Bedeutung zukommen. Dieser mag mit einem Austausch von Gitter-Ionen (Mg^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++}) gekoppelt sein, doch ist dieser Vorgang nicht unbedingt erforderlich. Es ist nämlich zu bedenken, daß die isomorphe Substitution, z. B. des Si^{++++} durch Al^{+++} , trotz gegebener elektrostatischer Neutralität eine Instabilisierung des SiO_2 -Tetraeder-Gitters bedeutet, die gerade unter dem Einfluß einer höheren Protonenkonzentration zum Einbau von Protonen im Mineralgitter führen kann.

Um zu einer Charakterisierung und Untergliederung der Dreischicht-Tonminerale auf Grund ihres innerkristallinen Quellungsverhaltens zu gelangen, wenden wir im wesentlichen drei Untersuchungsmethoden an:

1. Veränderung des Basisflächenabstandes durch variierte Ionenbelegung im H_2O -Dipol-System

Zur Untergliederung der Dreischichtminerale auf Grund dieses Kriteriums lassen sich aus mehreren Gründen weniger die geringfügigen ionenbedingten Veränderungen gemäß der Ionenreihe heranziehen, als vielmehr die sprunghaft auftretende und deshalb gut zu verfolgende Kontraktion der Basisflächen auf den jeweiligen Minimalabstand, hier als Kontraktion schlechthin bezeichnet, bzw. der umgekehrte Vorgang der Expansion. Der Schwerpunkt liegt hier bei der Bestimmung des „Grenzions“, d. h. des Ions innerhalb der Ionenreihe abnehmender Hydratationspotenz, bei dem die Kontraktion eintritt.

2. Reversibilität der Basisflächenkontraktion

Da mit steigender effektiver Ladungsdichte der Minerale das Umtausch-Gleichgewicht der Ionen zwischen Außenlösung und Zwischenschichtraum immer mehr zugunsten des letzteren verschoben wird, wird bald der Punkt erreicht, wo die Zwischenschicht-Kationen „festgelegt“ werden und die Kontraktion der Basisflächen, die entweder primär vorlag oder durch den Eintausch eines bestimmten Ions erzielt worden

war, bei Anwendung eines gebräuchlichen Eintauschverfahrens nicht mehr reversibel, also „irreversibel“ ist. „Festlegung“ und „Irreversibilität“ sind natürlich relative Begriffe, die sich auf die angewandte Methode, hier z. B. den Ioneneintausch aus einer Salzlösung, beziehen.

Es wird hierzu vorgeschlagen, die Belegung der Tone mit den verschiedenen Kationenarten mittels normaler Umtauschmethoden (Durchlauf- oder Zentrifugenverfahren) durchzuführen und die Begriffe „Festlegung“ und „Irreversibilität“ auf eine solche Methode und auf das Ca^{++} als Umtausch-Ion zu beziehen. Verfeinerungen der Untersuchungen durch Anwendung intensiver Eintauschmethoden (17) oder eines anderen Umtausch-Ions sind möglich, sollten dann aber zweckmäßig mit einer Kennzeichnung verbunden sein (z. B. „ Mg^{++} -irreversible Kontraktion durch K^+ -Belegung“).

3. Veränderung des Basisflächenabstandes durch variierte Ionenbelegung im Glyzerin-Dipol-System (Aethylen-Glykol etc.)

Der Einbau von Glyzerin kann in ein- oder zweimolekularen Lagen erfolgen; für diagnostische Zwecke kommt jedoch in erster Linie der Einbau einer zweimolekularen Lage in Betracht, verbunden mit einer Aufweitung des Basisflächenabstandes auf ca. 18 Å.

Eine Standardisierung der Glyzerinbehandlung, die zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse notwendig wäre, ist schwierig, da die anzuwendende Methode meist von der apparativen Ausstattung her bestimmt wird.

Obwohl die Ergebnisse aller drei Untersuchungsverfahren als eine Funktion der effektiven Ladungsdichte der Dreischicht-Tonminerale betrachtet werden können, lassen sie sich doch nicht von vornherein theoretisch koordinieren. Vielmehr ist man noch auf den mit einheitlichen Methoden durchzuführenden empirischen Vergleich der Untersuchungsergebnisse angewiesen, die an einer großen Zahl von Mineralen verschiedener Ladungsdichte gewonnen worden sind. Erst derartige umfangreiche Arbeiten würden die Aufstellung eines verfeinerten, koordinierbaren Reaktionsschemas für die Dreischichtminerale erlauben. Dennoch scheint es schon jetzt notwendig und möglich, auf der Basis der bisherigen Kenntnisse eine systematische Gliederung vorzuschlagen und einen Rahmen zu geben, der durch eine zukünftige Ausweitung der Kenntnisse nicht gesprengt, sondern ausgefüllt werden wird. Die konventionelle Grenzziehung zwischen den einzelnen Mineralgruppen innerhalb dieses Rahmens könnte allerdings durchaus einer verfeinerten und exakteren analytischen Grundlage bedürfen.

Zum anderen besitzt das vorgeschlagene System durchaus pragmatischen Charakter: In einem erheblichen Teil der bodenkundlich-agrikulturchemischen Arbeiten, in denen über röntgenographische Untersuchungen an Tonen berichtet wird, werden derartige Untersuchungen nicht zur Klärung tonmineralographischer oder -genetischer

Fragen herangezogen, sondern lediglich zur Ergänzung, Stützung oder Erklärung anderer bodenanalytischer Befunde und Beobachtungen. Gerade für diesen Zweck ist ein Ordnungsschema der besonders in Böden häufigen Dreischicht-Tonminerale wünschenswert, das die Klassifizierung eines unbekannten Gemenganteiles mit Hilfe möglichst weniger einfacher und eindeutiger Untersuchungsschritte gestattet.

Dieses war für uns der dominierende Gesichtspunkt sowohl hinsichtlich der im folgenden vorgenommenen Grenzziehung zwischen den einzelnen Mineralgruppen als auch hinsichtlich der wechselseitigen Beordnung, d. h. der Gliederung der einzelnen Mineralgruppen. Es werden 3 Stufen des diagnostischen Untersuchungsganges unterschieden:

- I. Das Röntgendiagramm einer Tonfraktion im natürlichen Zustand dient zur Unterscheidung der nicht aufgeweitet vorliegenden bzw. nicht aufweitbaren ILLITE von den aufgeweitet vorliegenden bzw. aufweitbaren Dreischichtmineralen.

Um die Kontraktion aufgeweitet vorliegender Dreischichtminerale bei der präparativen Abtrennung mittels Schlämmanalyse zu verhindern, ist zu berücksichtigen, daß die dispergierenden einwertigen Kationen einschließlich NH_4^+ , Na^+ und Li^+ eine kontrahierende Wirkung ausüben können. Nach Möglichkeit ist deshalb der Ton nur mit Wasser oder schwach sauren H^+ -Kationenaustauschern abzuschlämmen, oder aber — soweit möglich (s. Irreversibilität!) — die Kontraktion durch Austausch von Ca^{++} oder Mg^{++} rückgängig zu machen. Belegung mit Ca^{++} kann auf dieser diagnostischen Stufe in einigen Fällen (z. B. bei Salzböden) zusätzlich erforderlich sein.

- II. Bestimmung der maximalen innerkristallinen Aufweitbarkeit der mit Ca^{++} oder Mg^{++} belegten Dreischichtminerale geringerer Ladungsdichte durch Glyzerinbehandlung. Auf dieser Untersuchungsstufe werden die aufgeweiteten bzw. aufweitbaren Minerale unterteilt in:

1. EXPANDITE, voll aufweitbare eine zweimolekulare Glyzerinschicht (Basisabstand 18 Å) einbauende Minerale und
2. HEMIEXPANDITE, nicht über ca. 14 Å aufweitbare Minerale.

- III. Weitere Untergliederung der Expandit-Gruppe auf Grund des Kontraktionsverhaltens der Minerale bei der Belegung des Zwischenschichttraumes mit Kalium:

1. OLIGOEXPANDITE:

(Ca, Mg)-irreversible K-Kontraktion des Basisflächenabstandes;

2. PLIOEXPANDITE:

(Ca, Mg)-reversible Kontraktion des Basisabstandes;

3. PLEISTOEXPANDITE:

ausbleibende Kontraktion (auf den Minimalabstand), jedoch Abstandsverengung (z. B. auf 12 Å) wahrscheinlich.

Übersicht 1

Systematische Untergliederung der Dreischicht-Tonminerale an Hand der diagnostischen Stufen

Stufen des diagnostischen Untersuchungsganges:	DREISCHICHT-TONMINERALE
I	<u>ILLIT-Gruppe</u>
II	<u>HEMIEXPANDIT-Gruppe</u>
	<u>EXPANDIT-Gruppe</u>
III	<u>OLIGOEXPANDIT-Gruppe</u>
	<u>PLIOEXPANDIT-Gruppe</u>
	<u>PLEISTOEXPANDIT-Gruppe</u>

Zur Nomenklatur:

Zur Bezeichnung von vier der insgesamt gebildeten fünf Mineralgruppen wurden im Vorstehenden neue Namen eingeführt, welche sich aus dem zur Unterscheidung herangezogenen Hauptmerkmal, der innerkristallinen Aufweitung (Expansion), herleiten. Der Entschluß zur Einführung völlig neuer Namen ist zweifellos nicht leicht zu fassen, doch blieb für uns kaum eine andere Wahl, wenn nicht der bereits bestehende Nomenklaturwirrwarr noch um eine Nuance bereichert werden sollte.

Grundsätzlich baut der dargelegte Vorschlag nur auf einem, wenn auch dem Hauptmerkmal der betrachteten Minerale auf, nämlich dem innerkristallinen Quellungsverhalten. Die Minerale einer bestimmten Mineralgruppe (z. B. der Oligoexpandit-Gruppe) können deshalb außer einer gewissen Schwankung in der effektiven Ladungsdichte noch recht erhebliche Abweichungen untereinander in ihrer chemischen Zusammensetzung, in ihrer Struktur (di- oder trioktaedrisch) und in ihrer Verteilung und Anordnung der negativen Ladungspositionen usw. aufweisen. Die neugeprägten Namen stellen also Gruppenbezeichnungen, d. h. innerhalb des Systems Namen für eine übergeordnete Kategorie dar, der sich theoretisch bestimmte, in ihrem kristallchemischen Aufbau einheitliche Mineralspezies unterordnen ließen. Die Anwendung dieser Gruppennamen scheint uns jedoch überall dort notwendig und sinnvoll, wo diese Untergliederungsmöglichkeit in Mineralspezies nie oder selten

gegeben ist, d. h. besonders bei der Analyse von Böden und vielen Sedimenten und Sedimentgesteinen.

Der einzige der bisher gebräuchlichen Gruppennamen, der sich in seiner ursprünglichen Konzeption wie in seiner landläufigen Verwendung eindeutig dem oben erläuterten Ordnungsprinzip fügt, ist der des „ILLITS“, der ohne Schwierigkeiten in das obige Schema übernommen werden konnte.

Dagegen wäre eine große Zahl von Mineralnamen wie Montmorillonit, Beidellit, Nontronit, Saponit, Hektorit und Vermikulit in dem hier aufgestellten System (als Gruppenbezeichnung) völlig fehl am Platze, da diese alle in ihrer ursprünglichen Konzeption chemisch, optisch und strukturell relativ gut definierte Mineralspezies bezeichnen, d. h. eine kristallchemisch-physikalisch gesamtanalytische Aussage beinhalten und damit weit über die Aussage eines Gruppennamens in unserem System hinausgehen. Zwar haben gerade zwei dieser Begriffe, Montmorillonit und Vermikulit, in der praktischen Anwendung eine Ausdehnung etwa im Sinne einer Gruppenbezeichnung gefunden, doch zeigt die häufige Verknüpfung dieser beiden Namen mit den einschränkenden Prä- resp. Suffixen „Boden“ und „artig“ den provisorischen, unbefriedigenden Charakter dieser verallgemeinernden Übernahme der für Mineralspezies festgelegten Namen.

Gerade am Beispiel des Vermikulits läßt sich zeigen, wie sehr eine derartige Ausweitung eines Begriffes die gegenseitige Verständigungsmöglichkeit beeinträchtigt. Zur Zeit werden von verschiedenen Seiten als Vermikulit folgende unterschiedliche Minerale bzw. Mineralgruppen aufgefaßt:

1. Makroskopischer, vereinzelt auch in Ton-Korngröße vorliegender trioktaedrischer 14 Å-Glimmer, welcher als pseudomorphe Bildung nach Biotit oder als Verdrängungsprodukt gesteinsbildender, faseriger Serpentinminerale (31) auftritt und teils hydrothermal, teils verwitterungsbedingter Herkunft ist.
2. Zwischen- bzw. Endstufe der Biotitverwitterung (in Tonen).
3. Jedes nichtchloritische 14 Å-Mineral (insbesondere in Bodentonen), welches mit Glycerin nicht über 14 Å aufweiten kann.
4. Dreischicht-Tonminerale, unter Umständen auch solche der Montmorillonit-Gruppe, welche einen höheren Grad der Al-Festlegung aufweisen und deshalb mit Glycerin nicht über 14 Å aufweiten (Dioktaedrischer Vermikulit, Brown — 32).

Die Ausweitung der Bezeichnung „Vermikulit“ auf die unter 3. und 4. angeführten Minerale beruht auf der Beobachtung, daß makroskopisch erkennbarer Vermikulit keinen Einbau einer bimolekularen Glycerinschicht zeigt. Wie Walker (33, 22) jedoch zeigen konnte, ist dieses Verhalten auf die Korngröße zurückzuführen. Feingemahlener Vermikulit kann mit Glycerin bis zu 18 Å aufweiten, so daß die Benennung nach 3. und 4. äußerst fragwürdig erscheint. Es dürfte deshalb zweckmäßiger sein, die Bezeichnung Vermikulit nur auf die Gruppe 1 zu beschränken.

Im Hinblick auf die Minerale niederer wirksamer Gesamtladung ist bereits vor längerer Zeit der Versuch unternommen worden, den

kontinuierlichen Übergängen in den Mineraleigenschaften durch die Schaffung eines übergeordneten Gruppennamens gerecht zu werden. Vorgeschlagen wurden die Bezeichnungen Montmorillonide, Montmorine Gruppe und Smektite (s. 34). Ein derartiger Begriff würde unserem System-Vorschlag prinzipiell gerecht werden, da als Kriterium allein das innerkristalline Quellungsverhalten dient. Das diagnostische Merkmal jedoch, welches für die genannten Gruppennamen festgelegt wurde — die Glycerinaufweitung auf 18 Å — ist so unspezifisch, daß damit praktisch zwei weitere Mineralgruppen unseres Systemvorschlages einbezogen würden, nämlich die Oligo- und die Plioexpandit-Gruppe. Anstatt abzuwarten, ob sich die notwendige diagnostische Einengung derartig bekannter und vertrauter Begriffe durchsetzen würde, schien es uns zweckmäßiger, einen neuen Namen — Pleistoexpandit-Gruppe — zu prägen, welcher sich harmonisch an die anderen verwendeten Gruppenbezeichnungen anschließt. Die Pleistoexpanditgruppe umfaßt die meisten der zur bisherigen Montmorin-Gruppe gehörenden Einzelminerale (Montmorillonit, Beidellit, Saponit usw.). Ebenso unspezifisch wie die Begriffe Montmorine Gruppe, Smektite oder Montmorillonide ist die Bezeichnung Aufgeweiteter Illit (open illite); sie umfaßt Minerale der Hemi-, Oligo- und Plioexpandit-Gruppe. In die letztere läßt sich auch der Ammerzooit einreihen, ein Dreischichtmineral, welches durch van der Marel (18) auf Grund seines innerkristallinen Quellungsverhaltens von Mineralen der Montmorin-Gruppe unterschieden wurde.

Unsere bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß das Herausstellen einiger zusätzlicher Dreischicht-Tonmineral-Gruppen außer der Illit- und der bisherigen Montmorin-Gruppe nicht nur rein tonmineralogische, sondern durchaus allgemeine bodenkundliche Bedeutung besitzt. So fanden wir Hemiexpandite verbreitet als einen Hauptbestandteil neben Illiten in Lössen, Muschelkalk- und Buntsandstein-Verwitterungsböden, als Nebengemengteil dagegen — mehr oder minder gut nachweisbar — ebenfalls in vielen anderen Böden. Oligoexpandite treten als dominierende Anteile in der Tonfraktion der Weser-Auenlehme auf, zusammen mit Illiten und Hemiexpanditen. Plioexpandite trafen wir als chlorit- und biotitbürtige Verwitterungsprodukte in Rotlehm und Schwarzerden Mittelindiens an; auch sie lagen hier neben Illiten, evtl. Hemiexpanditen und z. T. swelling chlorite als dominierendem Gemengteil vor. Im Gegensatz zu dem offensichtlich weiträumigen Vorkommen dieser Gruppen scheint die verbreitungsmäßige Bedeutung der Pleistoexpandite ihrer überragenden tonmineralogischen Bedeutung diametral entgegengesetzt zu sein. Daß die Gruppenzugehörigkeit der Hauptgemengteile von Tonfraktionen einen entscheidenden Einfluß auf die Ionen-Umtauschvorgänge im Boden ausübt, bedarf hier keiner weiteren Erwähnung.

Zusammenfassung

Mit der im letzten Jahrzehnt erfolgten sprunghaften Ausdehnung und Vertiefung tonmineralogischer Untersuchungen an Böden und pedogenen Sedimenten ist zugleich das Bedürfnis nach einer umfassenden wie einfachen systematischen Untergliederung der Tonminerale, insbesondere der Dreischicht-Tonminerale, gewachsen, welche einerseits der Verständigung, andererseits der Erfassung von in Böden häufigen verwitterungsbedingten Übergangsstadien einzelner Mineralformen dienen könnte. Aus einleitend ausführlich dargelegten Gründen bietet sich das Merkmal der innerkristallinen Quellung als das aussichtsreichste, eindeutigste und zugleich differenzierteste diagnostische Kriterium für diesen Zweck an.

Um eine genügend breite Basis auch zur Eingliederung bisher unbekannter Übergangsstadien der Dreischicht-Tonminerale zu gewinnen, wird eine grundsätzliche theoretische Betrachtung der innerkristallinen Quellung, ihrer Abhängigkeit von der Art des Dreischichtminerals und der Kationenbelegung vorangestellt. Ausgehend von der Vorstellung, daß sich sämtliche Dreischicht-Tonminerale in eine vom Illit zum Montmorillonit reichende Mineralreihe abnehmender effektiver (oberflächlicher) Gesamtladung einordnen lassen und ein ihrer Stellung innerhalb dieser Reihe entsprechendes innerkristallines Aufweitungsverhalten zeigen, wird der Einfluß der Kationen im Zwischenschicht-raum auf das Kontraktions-Expansions-Gleichgewicht untersucht. Drei diagnostische Techniken zur Erfassung unbekannter Minerale kommen zur Anwendung, nämlich die variierte Ionenbelegung im H_2O -Dipol- und im Glycerin-Dipol-System sowie die Untersuchung der Reversibilität von Ionenumtauschvorgängen und der Basisflächenkontraktion.

Hierauf aufbauend wird ein Vorschlag zur systematischen Untergliederung der Dreischicht-Tonminerale unterbreitet, der folgende Mineralgruppen enthält: Illit, Hemiexpandit, Oligo-, Plio- und Pleisto-Expandit. Diese Gruppen sind in dieser Reihenfolge durch eine abnehmende effektive Gesamtladung gekennzeichnet und besitzen ein jeweils charakteristisches innerkristallines Quellungsverhalten, das mit Hilfe eines relativ einfachen Analysenganges zu ermitteln ist. Nomenklatur, Bedeutung und Ausweitungsmöglichkeit des Systems werden diskutiert.

Literatur

1. Schroeder, D.: Mineralogische Untersuchungen an Lößprofilen. Heidelberg Beitr. Mineral. Petrogr. **4**, 443—463 (1955).
2. Tamura, T., Hanna, R. M., and Shearin, A. E.: Properties of Brown Podzolic soils. Soil Sci. **87**, 189—197 (1955).
3. Scheffer, F., Meyer, B., Ulrich, B., und Oloffs, P. Ch.: Zur Frage der quantitativen röntgenographischen Untersuchungen von Tonmineralgemischen. Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkd. **74**, 243—249 (1956).

4. Reference Clay Minerals. American Petroleum Institute Research Project 49. New York 1951.
5. Fölster, H.: Über Entstehung und Dynamik indischer Regurböden, in Verbindung mit kritischen Untersuchungen zur Ordnung und Diagnostik der Tonminerale. Diss. Göttingen 1960.
6. Macey, H. H.: Clay-water relationships and the internal mechanism of drying. Trans. Brit. Ceram. Soc. **41**, 73—121 (1942).
7. Hendricks, S. B., and Jefferson, M. E.: Structures of Kaolin and Tale-Pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clays. Amer. Mineral. **23**, 863—875 (1938).
8. Hendricks, S. B., Nelson, R. A., and Alexander, L. T.: Hydration mechanism of the clay mineral Montmorillonite saturated with various ions. J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1457—1465 (1940).
9. Rios, E. G., and Vivaldi, J. M.: Silicates of laminar structure. I. Hydration. Anales fis. y quim. (Madrid) B **45**, 291—342 (1949).
10. Mackenzie, R. C.: Some notes on the hydration of Montmorillonite. Clay Minerals Bull. **1**, 115—119 (1950).
11. Mathieson, A. McL., and Walker, G. F.: The structure of Vermiculite. Clay Minerals Bull. **1**, 172—175 (1952).
12. Grim, R. E.: Clay Mineralogy. 1953.
13. Audubert, R.: Les Ions en solution. I. Equilibres electrochimiques. Paris 1955.
14. Deuel, H.: Organic derivatives of clay minerals. Clay Minerals Bull. **1**, 205—214 (1952).
15. Kerr, G. T., Zimmermann, R. H., Fox, H. A., and Wells, F. H.: Degradation of Hectorite by hydrogen ions. Clays and Clay Minerals, 4. Nation. Conf. on ..., 322—329 (1955).
16. Tschernow, W. A., and Maximowa, W. S.: Austauschreaktion zwischen adsorbierten Wasserstoffionen und den Al- und Mg-Ionen in Tonen. Internat. Bodenkundl. Gesellsch., Verhandl. II. u. IV. Komm., Hamburg 1958, Bd. II, S. 179—182.
17. Scheffer, F., Meyer, B., und Fölster, H.: Dreischicht-Tonminerale mit Aluminium-Zwischenschichtbelegung in mitteldeutschen sauren Braunen Waldböden. Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkd. **92**, 201—207 (1961).
18. Marel, H. W. van der: Potassium fixation in Dutch soils. Mineralogical analysis. Soil Sci. **78**, 163—179 (1954).
19. Barshad, J.: The effect of interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice. Amer. Min. **35**, 225—238 (1950).
20. Walker, G. F., and Milne, A. A.: Hydration of Vermiculite saturated with various cations. 4. Intern. Congress Soil Sci. **2**, 62. Amsterdam 1950.
21. Barshad, J.: The nature of lattice expansion and its relation to hydration in Montmorillonite and Vermiculite. Amer. Min. **34**, 675—684 (1949).
22. Walker, G. F.: Reactions of expanding lattice clay minerals with Glycerol and Ethylene Glycol. Clay Minerals Bull. **3**, 302—313 (1958).
23. Scheffer, F., Fölster, H., und Meyer, B.: Zur Entstehung von Schwarzerden und schwarzerartigen Böden. I. Mitteilung: Der indische Regur als Beispiel für tropische Schwarzerdebildung. Chemie d. Erde **20**, 302—330 (1960).
24. Stephen, I., and MacEwan, D. M. C.: Some chloritic clay minerals of unusual type. Clay Minerals Bull. **1**, 157—162 (1952).
25. Pa Ho Hsu and Rich, C. J.: Aluminium Fixation in a synthetic cation exchanger. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **24**, 1, 21—25 (1960).
26. Tamura, T.: Identification of clay minerals from acid soils. J. Soil Sci. **9**, 141—147 (1958).

27. MacEwan, D. M. C.: Some notes on the recording and interpretation of X-ray diagrams of soil clays. *J. Soil Sci.* **1**, 90—103 (1949/50).
28. Mackenzie, R. C.: The classification and nomenclature of clay minerals. *Clay Minerals Bull.* **4**, H. 21, 52—66 (1959).
29. Mortland, M. M., Lawton, K., and Uehara, G.: Alteration of biotite to vermiculite by plant growth. *Soil Sci.* **82**, 477—481 (1956).
30. Walker, G. F.: The decomposition of biotite in the soil. *Min. Mag.* **28**, 693—703 (1949).
31. Jasmund, K.: Die silikatischen Tonminerale. Weinheim 1955.
32. Brown, G.: The dioctahedral analogue of vermiculite. *Clay Minerals Bull.* **2**, 64—70 (1953).
33. Walker, G. F.: On the differentiation of vermiculites and smectites in clays. *Clay Minerals Bull.* **3**, 154—164 (1957).
34. Brown, G.: Report of the clay minerals group sub-committee on nomenclature of clay minerals. *Clay Minerals Bull.* **2**, 294—302 (1953—1955).

Anschrift der Verfasser: Prof. Dr. Dr. h. c. F. Scheffer, Dr. H. Fölster und Dr. B. Meyer, Göttingen, Nikolausberger Weg 7, Agrikulturchemisches und Bodenkundliches Institut der Universität Göttingen.

Beiträge zur ultrarotspektralphotometrischen Bestimmung organischer Mineralien

Von **Horst Moenke**

Mit 9 Abbildungen im Text

1. Einleitung

Die Brauchbarkeit ultrarotspektralphotometrischer Verfahren zur Analyse von Sedimentgesteinen (1), insbesondere von Kalisalzmineralien (2) und Boraten (3) sowie von Verwitterungsprodukten aus den Oxydationszonen von Erzlagerstätten (4) konnte vom Verfasser in den Jahren 1959 und 1960 bewiesen werden.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß für den Mineralogen und den Geologen auch die rasche und eindeutige Bestimmung organischer Mineralien auf Grund ihrer Ultrarotabsorptionsanalyse möglich ist.

2. Methodik

Zur Analyse von organischen Mineralien haben wir das vollautomatische Ultrarotspektralphotometer UR 10 aus der Jenaer Fertigung benutzt. Die Proben wurden zuerst in einer Achatreibschale und dann in einem elektromagnetischen Vibrator (8) zerkleinert, mit spektralreinem KBr-Pulver in der Mahlkapsel des Vibrators zwei Minuten innig vermischt und in einer Vakuumpresse zu durchsichtigen Tabletten gepreßt. Der KBr-Preßling wiegt ein Gramm und enthält 0,2—0,25% Mineralpulver.

Die Absorptionsspektren wurden im Teilspektralgebiet zwischen 400 und 1800 cm^{-1} sowie zwischen 2800 und 4000 cm^{-1} aufgenommen. Der variable Abszissenmaßstab des Spektralphotometers UR 10 war auf den Wert $12\text{ mm}/100\text{ cm}^{-1}$ (NaCl und LiF-Prisma) eingestellt. Die Registriergeschwindigkeit betrug $150\text{ cm}^{-1}/\text{min}$. Neben derartigen Übersichtsaufnahmen pflegen wir Meßdiagramme anzufertigen, für die ein Registriermastab von $32\text{ mm}/100\text{ cm}^{-1}$ gewählt wird. Die Geschwindigkeit der Registrierung wird hierbei entsprechend geringer gewählt (12 , 32 oder $50\text{ cm}^{-1}/\text{min}$) je nach der Halbwertsbreite der Banden. Im UR 10 befindet sich zwischen 400 und 700 cm^{-1} ein KBr-

Prisma im Strahlengang; der Maßstab beträgt in diesem Spektralbereich bei den Übersichtsaufnahmen $12 \text{ mm}/50 \text{ cm}^{-1}$ und $32 \text{ mm}/50 \text{ cm}^{-1}$ bei den Meßdiagrammen.

3. Untersuchungsmaterial

Zur Klasse der organischen Mineralien gehören — neben einer Vielzahl nur mangelhaft bekannter natürlich entstandener Substanzen — vor allem Salze von Dikarbonsäuren und mehr oder weniger reine feste Kohlenwasserstoffe.

Auch die fossilen Harze, die man als Bernsteingruppe (5) ausscheidet, enthalten Dikarbonsäuren, so daß man die derzeit übliche Nomenklatur auch vom chemischen Standpunkt aus als revisionsbedürftig bezeichnen muß.

Es wurden die in der Tabelle 1 aufgeführten Mineralien ultrarotspektralphotometrisch analysiert. In der Spalte „Mineralnamen“ findet man Humboldtlin und Oxalit in Klammern gesetzt, da nur synthetisches Material beschafft werden konnte.

Tabelle 1

Verzeichnis der analysierten organischen Mineralien und Kunstprodukte

Mineralname	Chemische Zusammensetzung	Chemische Bezeichnung	Fundort (bei Kunstprodukt Hersteller)
(Humboldtlin) . . .	$\text{Fe}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Eisenoxalat-dihydrat	Merck p. a.
Whewellit . . .	$\text{Ca}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Calciumoxalat-monohydrat	Burgk b. Dresden
(Oxammit) . . .	$(\text{NH}_4)_2[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ammoniumoxalat-monohydrat	Laborchemie Apolda
Mellit	$\text{Al}_2[\text{C}_{12}\text{O}_{12}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	Al-Salz der Benzolhexacarbonsäure	Artern b. Altenbg.
Fichtelit . . .	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}$	Kohlenwasserstoff	Marktredwitz im Fichtelgebirge
Bernstein . . .	$(\text{CH}_2-\text{COOH}-\text{An}-\text{CH}_2-\text{COOH} \text{ teil})$	Bernsteinsäurehaltig	a) Ostseeküste b) Schlettau b. Halle c) Holmiser Bucht b. Jöhannisburg

4. Analysenergebnisse

Obwohl Ultrarotspektralphotometer zur qualitativen und quantitativen Analyse synthetischer organischer Substanzen in großer Zahl seit etwa zwanzig Jahren eingesetzt werden, sind die Ultrarotspektren natürlich entstandener organischer Produkte — abgesehen vom Erdöl (6) — bisher überhaupt nicht publiziert worden.

Tabelle 2
 Charakteristische Ultrarotabsorptionen organischer Mineralien (400 bis 1800 cm^{-1})

Humboldtlin . . .	495	(730)	822	1316	1360	1625
Whewellit . . .	427	520 (605)	670	788	892 955	1325 (1385)
Oxammit . . .	430	525	642	722	775	805
						1410/30/45/62
						1600/40
						1702 1740
Mellit	507		610	642	655	740 (760)
						800 902 920
Fichtelit	818	836	855	872	890	920 938 952
						970 980 1017
						1115 1145 1186
						1200 1228 1258
						1470
Bernstein	890	∞ 1000	1158	1260	1375	1450 1640
						1705/30

 Tabelle 3
 Ultrarotabsorption organischer Mineralien im Bereich (2800 bis 3050 cm^{-1})

Humboldtlin . . .	3340					
Whewellit	3080	3270	3350	3430	3490	
Oxammit	2870	3010 (3100)	3200			
Mellit	(3150)					
Fichtelit	2840/45/50	2870	2895	2925	2940	2950
						2966 2980 2990 3003
Bernstein	2850	2870		2925	2940	2966 (2980) (2990)

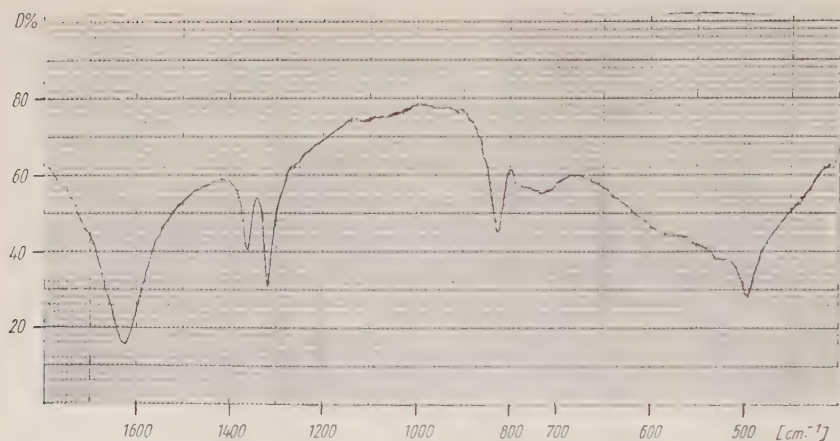


Abb. 1. Eisenoxalat-dihydrat

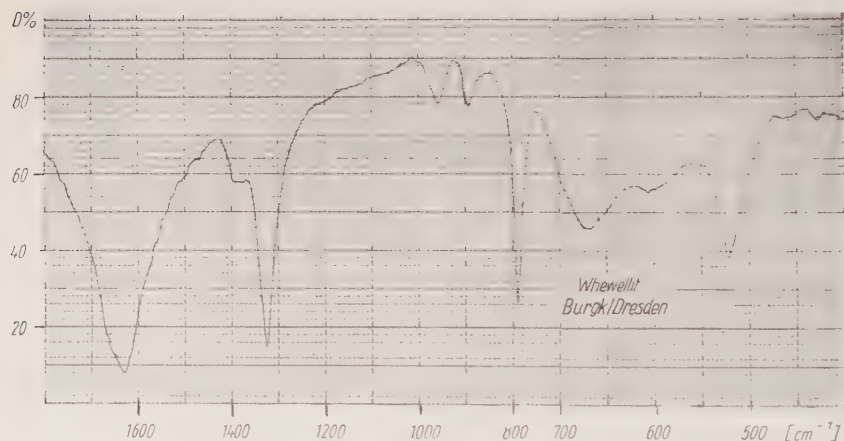


Abb. 2

Die Abb. 1—3 zeigen die Absorptionsspektren der wichtigsten Oxalate, die natürlich gebildet gefunden werden. In den Sammlungen und Lehrbüchern sind sie mit den Namen Humboldtlin, Whewellit und Oxammit bezeichnet.

Übereinstimmend lassen sich in diesen Oxalatspektren im Spektralbereich zwischen 400 und 1800 cm^{-1} Gebiete starker Bandenabsorption bei 1600 cm^{-1} , zwischen 1100 und 1200 cm^{-1} , ferner bei 800 cm^{-1} feststellen. Die genaue Lage dieser Ultrarotbanden der einzelnen Oxalate sowie auch deren Anzahl und relative Intensität ist als typische Substanzeigenschaft benutzbar.

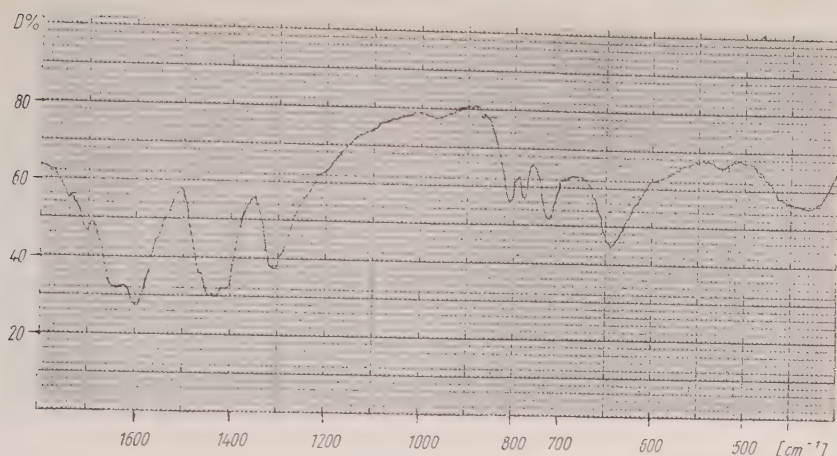
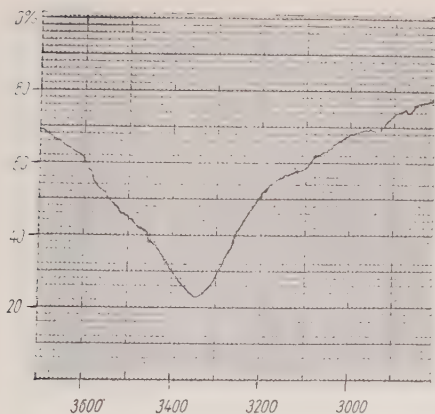
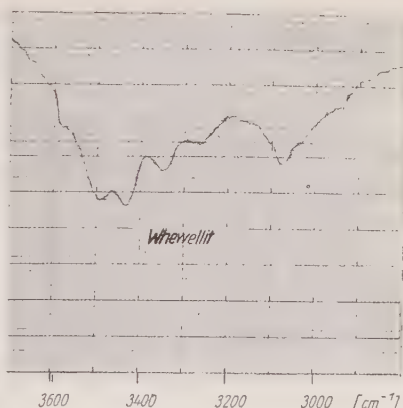


Abb. 3. Ammoniumoxalat-monohydrat



Eisenoxalat-dihydrat



Calciumoxalat-monohydrat

Abb. 4

Das Ammoniumoxalat-Spektrum enthält erwartungsgemäß bei 1430 cm^{-1} die NH_4^+ -Deformationschwingung des $[\text{NH}_4]^+$ -Ions.

Das natürlich entstandene Calciumoxalat-monohydrat, der Whevellit, absorbiert sehr charakteristisch bei 892 und 955 cm^{-1} . Auch eine Bande bei 520 cm^{-1} ist sehr typisch, denn der Humboldtlin absorbiert bereits bei 495 cm^{-1} , und das Ammoniumoxalat erzeugt zwischen 400 und 630 cm^{-1} keine stärkeren Banden.

Das Auftreten von völlig durch Carboxylgruppen substituierten Benzolringen in der Mellit-Struktur bewirkt ein von den besprochenen Oxalatspektren sehr verschiedenes Bandenbild:

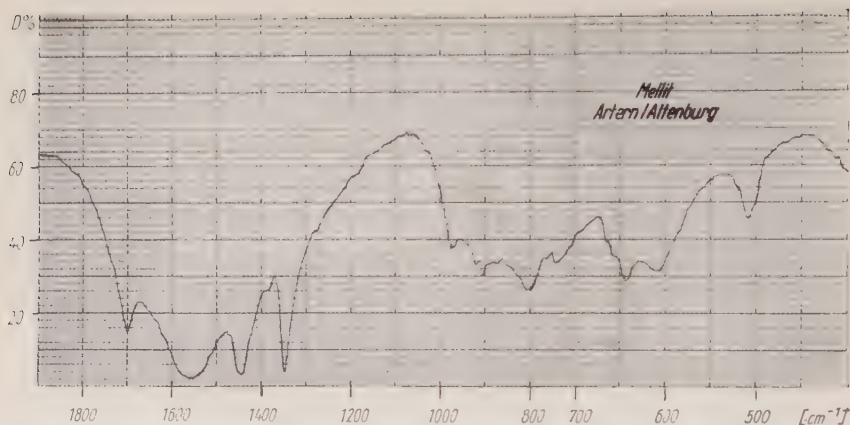


Abb. 5

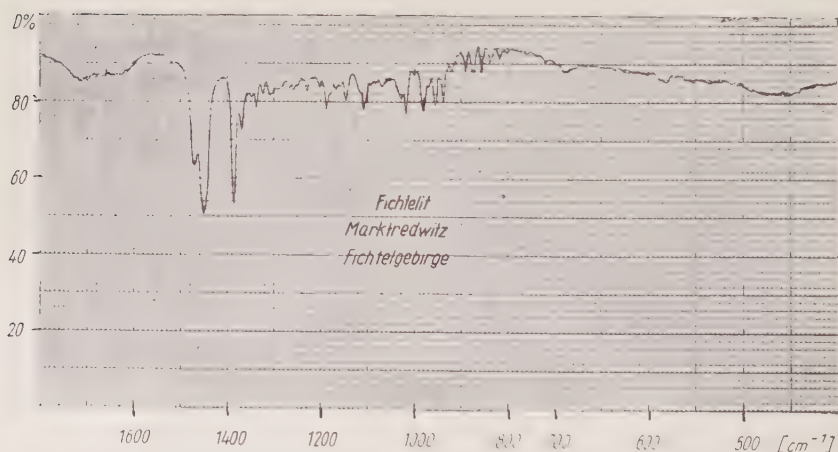


Abb. 6

Besonders bemerkenswert ist der Spektralbereich zwischen 1340 und 1720 cm^{-1} . Hier liegen die C=C-Valenzschwingungen der drei Doppelbindungen im Kohlenstoffring, im allgemeinen durch Banden bei 1500 und 1600 cm^{-1} markiert (7).

Direkte Verknüpfung zahlreicher Carboxylgruppen- $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ mit dem Benzolring verstärkt nach den Erfahrungen der organischen Chemiker eine sonst relativ schwache Bande bei 1580 cm^{-1} . Auf Abb. 5 ist tatsächlich eine starke 1560 cm^{-1} -Bande im Mellitspektrum zu erkennen.

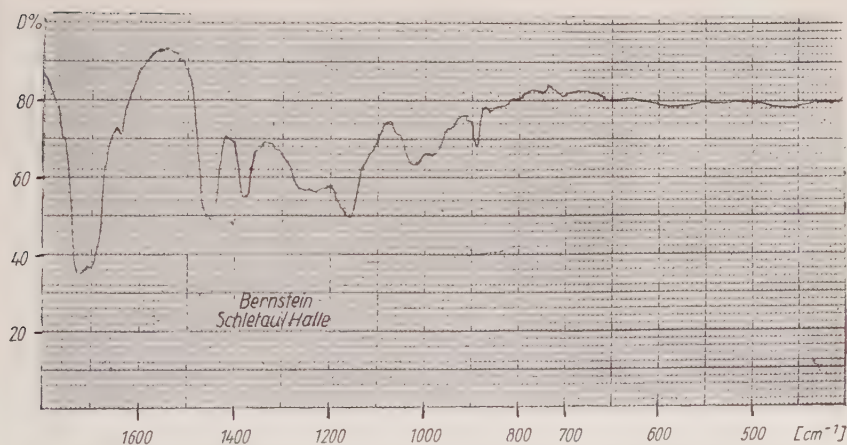
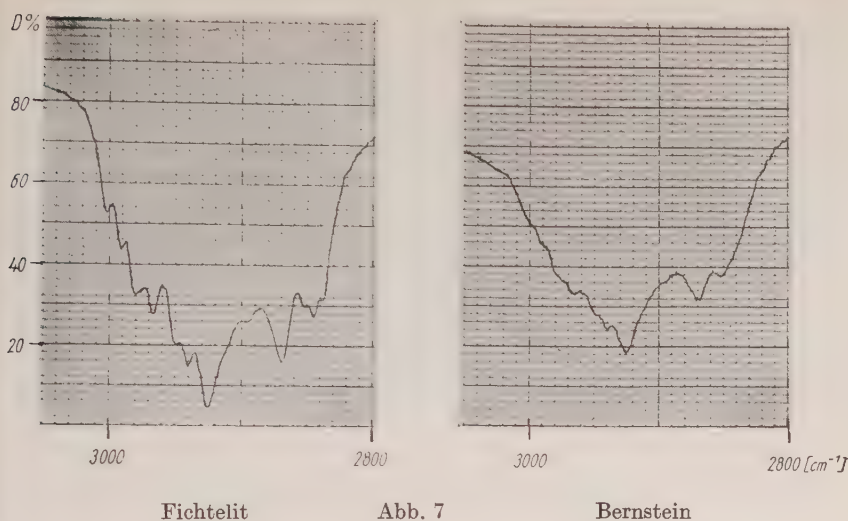


Abb. 8

Die 1700 cm^{-1} -Absorption dürfte zur $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung der Carboxylgruppen gehören. Das Aluminiumsalz Mellit enthält offensichtlich ionisierte COO^- -Gruppen, der die Bande bei 1345 cm^{-1} mit gewisser Sicherheit zugeordnet werden kann.

Vom Kohlenwasserstoff-Mineral Fichtelit (Abb. 6) konnten zwischen 800 und 1500 cm^{-1} über 30 schwache bis mittelstarke Banden geringer Halbwertsbreite festgestellt werden. Es handelt sich hierbei um CH -Deformationsschwingungen und Gerüstschwingungen. Auch die CH -Valenzschwingungen oberhalb 2800 cm^{-1} (Abb. 7) können zur raschen Identifizierung organischer Mineralien herangezogen werden. Das

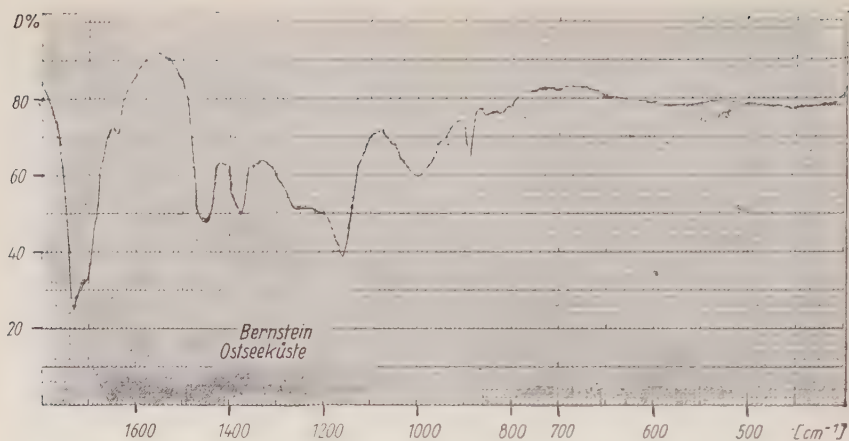


Abb. 9

Fichteltdiagramm zeigt zwölf starke bis sehr starke Absorptionsmaxima, die das Auftreten von CH_3 -, CH_2 - und CH -Gruppen zeigen.

Alle untersuchten Bernsteinproben ergaben eine ähnliche Teilabsorptionskurve zwischen 2840 und 3000 cm^{-1} , wie sie auf Abb. 7 rechts für ein Fundstück innerhalb der Holmiser Bucht reproduziert wurde.

UR 10-Teildiagramme für das Gebiet zwischen 400 und 1800 cm^{-1} der Bernsteinproben aus dem Tertiär von Schletau bei Halle und von der Ostseeküste zeigen die Abb. 8 und 9. Bis auf einen schmalen Bereich bei 1000 cm^{-1} zeigen die Absorptionskurven der Bernsteinsplitter eine sehr gute Übereinstimmung, nämlich einen relativ großen Spektralbereich ohne Bandenabsorption zwischen 400 und 880 cm^{-1} und Absorptionen bei 890 , 1158 , 1260 , 1375 , 1450 , 1640 und $1705/1730\text{ cm}^{-1}$.

Die Banden dicht oberhalb 1700 cm^{-1} sind leicht als $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungen zu identifizieren, wie sie in gesättigten aliphatischen Säuren festgestellt werden können.

$-\text{CH}_2$ -Deformationsschwingungen machen sich bei 1450 cm^{-1} bemerkbar. Die gemessenen charakteristischen Ultrarotbanden der untersuchten organischen Mineralien sind in der Tab. 2 enthalten.

5. Bedeutung der Anwendung ultrarotspektralphotometrischer Verfahren zur Bestimmung organischer Mineralien

Die Absorption organisch gebildeter natürlicher Substanzen im ultraroten Spektralbereich ist eine sehr charakteristische Eigenschaft, welche zur raschen Bestimmung von Proben unbekannter Zusammensetzung dienen kann.

Der im Kohlenbergbau tätige Geologe wie auch der mit der Deutung gewisser Erzlagerstätten (z. B. Zinnober-Vorkommen mit Idrialingehalt) beschäftigte Mineraloge kann seine gelegentlichen Funde mit Hilfe eines Spektralphotometers schnell und eindeutig bestimmen.

Sehr wesentlich erscheint auch der Hinweis auf die Möglichkeit zur Überprüfung der mineralogischen und geologischen Sammlungen.

Eine bessere Klassifizierung der Gruppe der organischen Mineralien wird das Ergebnis weiterer ultrarotspektralphotometrischer Untersuchungen sein.

Zusammenfassung

Es wurde die Ultrarotabsorption der bekanntesten organischen Mineralien Humboldtinit, Whewellit, Oxammit, Mellit, Fichtelit und Bernstein im Spektralbereich $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ registriert.

Herr Professor Dr. Dr. h. c. P. Görlich ermöglichte die vorliegende Arbeit, wofür auch an dieser Stelle dankbar gedacht wird.

Literatur

1. Görlich, P., Moenke, H. und Moenke-Blankenburg, L.: Ultrarotspektralphotometrie als Hilfsmittel in Mineralogie und Geologie. Jenaer Jahrb. 1959 I, 154.
- Moenke, H. und Moenke-Blankenburg, L.: Quantitative ultrarotspektralphotometrische Bestimmung des Dolomit- und Kalkspatgehaltes karbonatischer Sedimentgesteine. Jenaer Jahrb. 1960 II, 396.
2. Moenke, H.: Ultrarotspektralphotometrische Bestimmung der gesteinsbildenden Salzmineralien. Jenaer Jahrb. 1959 II, 361.
3. Moenke, H.: Die Ultrarotabsorptionsspektren wasserhaltiger Bormineralien, des Howliths und des Danburits im Bereich von $400\text{ bis }1800\text{ cm}^{-1}$. Jenaer Jahrbuch 1960 I, 191.
- Moenke, H.: Über Inderit und Kurnakovit. Jenaer Jahrb. 1961 I, 239.
4. Moenke, H.: Ultrarotspektralphotometer als Hilfsmittel bei der Prospektion auf Erzlagerstätten. Jenaer Jahrb. 1960 II, 402.
5. Strunz, H.: Mineralogische Tabellen. Leipzig 1957. Akadem. Verlagsges. Geest & Portig KG.
6. Moenke, H.: Einsatzmöglichkeiten des UR 10 bei der Erkundung von Erdöllagerstätten und in der Erdölforschung. VEB Carl Zeiss, Jena, Nachrichten 9 (1961), 49.
7. Bellamy, L. J.: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1955. (Deutsch von W. Brügel.)
8. Heintz, G.: Jenaer Rundschau 5 (1960), 71.

Anschrift des Verfassers: Dr. H o r s t M o e n k e , Jena, Seidelstr. 8

Zur Petrographie des Hauptanhydrits (Z 3) im Südharz

Von **Rolf Langbein**, Jena

Mit Tafel XII—XIII

Inhaltsübersicht

I. Einleitung	248
II. Anhydritstrukturen	249
III. Tonige Einlagerungen	250
IV. Karbonatische Einlagerungen	252
V. Reliktstrukturen	257
VI. Schlußfolgerungen	259
VII. Zusammenfassung	262
Literatur	262
Tafelerklärungen	263

I. Einleitung

Die ausführliche geologische Bearbeitung verschiedener Anhydritserien des deutschen Zechsteins ist in den letzten Jahren stark intensiviert worden. Das Ziel dieser Untersuchungen ist meist eine detaillierte Gliederung der betreffenden Anhydrite, was insbesondere auch für den Hauptanhydrit zutrifft. Ausgehend von einer von E. Krzywicki (1949) aufgestellten Feingliederung konnten W. Kosmahl (1956), S. Fleischer (1960) und E.-M. Behr (1960) eine solche in weiteren Bereichen der subherzynen Mulde durchführen. Für die Mansfelder und Sangerhäuser Mulde stellte W. Jung (1960) eine Gliederung auf und für den Hauptanhydrit des Thüringer Beckens G. Seidel (1960). Die beiden letztgenannten Autoren weisen darauf hin, daß alle diese Gliederungen sich gut parallelisieren lassen, daß also ein großräumig einheitlicher Aufbau des Hauptanhydrits zu erwarten ist. Nach diesen Vorarbeiten erscheint es uns möglich, auch mit Hilfe petrographischer Untersuchungen, die naturgemäß mit einiger Intensität nur an mengenmäßig beschränktem Probenmaterial vorgenommen werden konnten, in Verbindung mit der makroskopischen Gliederung allgemeingültige Aussagen über den Aufbau des Hauptanhydrits zu machen. Den folgenden Ausführungen liegen im wesentlichen Dünnschliffuntersuchun-

gen am Hauptanhydritprofil der Bohrung Pustleben 1 (westlich Pustleben, Mtbl. Nordhausen-Süd) zugrunde, die Probenahme erfolgte systematisch im Abstand von einem Meter, unter Berücksichtigung der Gliederung nach G. Seidel, im Bedarfsfalle dichter.

Die meisten Gliederungen des Hauptanhydrits beruhen auf textuellen Merkmalen, die durch verschieden geartete Einlagerungen von tonig-karbonatischem Material hervorgerufen werden. Davon abweichend versuchten R. Langbein & G. Seidel (1960) nach der mineralogischen Zusammensetzung (Dolomit, Steinsalz und Ton) zu gliedern und K. Heimlich (1959) schlägt die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung als Gliederungsmethode vor. In gewisser Beziehung ist auch die allgemein durchgeführte Abtrennung der Anhydritschale über dem Tonschmitz (z. B. G. Richter-Bernburg 1955) eine Gliederung nach petrographischen Gesichtspunkten.

Aus der bisher zitierten Literatur sowie zahlreichen weiteren Hinweisen ergibt sich, daß Karbonat, Steinsalz und tonige Substanz die verbreitetsten Einlagerungen im Hauptanhydrit sind, so daß sich eine petrographische Bearbeitung neben den Anhydritstrukturen vor allem mit diesen beschäftigen muß.

Ein weiterer Gesichtspunkt für eine eingehendere petrographische Bearbeitung ist die Frage nach der primären Abscheidung von Gips oder Anhydrit, die nach den Untersuchungen von H. Borchert & E. Baier (1953) in der Form steht: Sind die von diesen Autoren beschriebenen Pseudomorphosenstrukturen mineralogische Seltenheiten oder repräsentieren sie die vorherherrschenden Bildungsbedingungen des Kalziumsulfates? Mit den folgenden Ausführungen soll versucht werden, zu den hier skizzierten Problemen an Hand des vorliegenden Materials Stellung zu nehmen.

II. Anhydritstrukturen

Im Gegensatz zu vielen anderen Zechsteinanhydriten ist der Hauptanhydrit durchgehend vorwiegend grobkörnig entwickelt. So liegen im untersuchten Profil die Korngrößen vorwiegend zwischen $600\text{ }\mu\text{m}$ und 2 mm, vereinzelt auch bis 4 mm. Nur die Zwischenräume zwischen den einzelnen Kristallen werden von feinkörnigem Anhydrit ausgefüllt mit Korngrößen zwischen 25 und $100\text{ }\mu\text{m}$. Die Form der grobkörnigen Kristalle ist hypidiomorph tafelig, wobei die Tafelflächen häufig gut entwickelt sind, während die Endflächen unregelmäßig ausgefranst vorliegen. Der mittelkörnige Anhydrit ist teilweise und der feinkörnige meist vollständig xenomorph-isometrisch ausgebildet, vereinzelt auch idiomorph pinakoidal. Einzelne tafelförmige Kristalle sind leicht gekrümmt und zwar um $f_1 = [100]$.

Die auftretenden Strukturen werden bestimmt durch die oben beschriebenen vorherherrschenden Kornformen und deren Verwachsungen.

Im einfachsten Falle sind einer feinkörnigen Grundmasse mit Mosaikstruktur zahlreiche porphyroblastische leisten- und tafelförmige größere Kristalle eingelagert (Abb. 1). Dieser Strukturtyp ist vor allem in den hangenden Partien, der Anhydritschale entwickelt, die schon makroskopisch durch eine dichte Entwicklung auffällt. Meist jedoch überwiegt der mittel- und grobkörnige Anhydrit, die einzelnen Tafeln durchwachsen sich gegenseitig, es entsteht ein regellos sperriges Gefüge oder auch ein undeutliches Intersertalgefüge, wobei die Zwischenräume von feinkörnigem Anhydrit erfüllt sind.

Häufig liegen keine Einzelkristalle vor, sondern Aggregate von Anhydritkristallen, besonders die allgemein bekannten und makroskopisch zu beobachtenden büschelförmigen und rosettenartigen Bildungen (Abb. 2), deren Auftreten in größerer Zahl typisch für das gesamte Profil ist. Neben diesen sphärolitisch orientierten Aggregaten finden sich häufig auch Parallelverwachsungen, die aus hypidiomorphen leistenförmigen Kriställchen aufgebaut sind. Diese Parallelverwachsungen bilden einen deutlichen Übergang zu den bis 4 mm großen Kristallen, die durch Umkristallisation entstanden sind. Einzelne Kristalle sind innerhalb der Parallelverwachsungen anders orientiert, sie behalten ihre Orientierung bei der Umkristallisation bei, so daß dann poikilitische Verwachsungen vorliegen. Diese starke gegenseitige Durchwachsung ist auch bei den übrigen größeren, tafelförmigen Kristallen zu beobachten, sie zeigt keine Gesetzmäßigkeiten (Zwillinge), spricht jedoch für eine sekundäre Bildung der auftretenden Strukturen.

Als Besonderheit ist noch eine Struktur zu erwähnen, die bei hohem Karbonatgehalt auftreten kann. Bei entsprechend hohem Gehalt bildet das Karbonat die Grundmasse, und der Anhydrit konzentriert sich in ca. 5 mm großen, rundlichen Aggregaten, die besonders rein sind und selbst wieder sperriges Gefüge der einzelnen Anhydrittafeln zeigen.

In großen Teilen des Profils ist Steinsalz eingelagert, es ist grobkörnig und bildet die Füllung von verschiedenen großen, unregelmäßig gestalteten Poren und Hohlräumen. Die an diese Hohlräume angrenzenden oder in sie hineinragenden Anhydritkristalle sind nahezu ausschließlich hypidiomorph begrenzt. Es sind also nur gut ausgebildete Kristallflächen mit Steinsalz verwachsen, auch hier treten vorwiegend die Pinakoide auf.

III. Tonige Einlagerungen

Als tonige Einlagerungen sollen hier die klastischen, die mikroskopisch nicht zu identifizierenden staubartigen Einlagerungen sowie die eigentlichen Tonmineralbildungen zusammengefaßt verstanden werden.

Die Anhydritkristalle enthalten stellenweise Anhäufungen von feinstkörnigen Verunreinigungen. Die Natur dieser innerkristallischen Verunreinigungen ist infolge der Kleinheit, sie sind ausschließlich unter

1 μm groß, nicht exakt zu bestimmen. Sie können rund oder unregelmäßig xenomorph sein, z. T. haben sie auch die Form von Spaltkörperchen. Vor allem die rundlichen Bläschen liegen in der Lichtbrechung weit unter der des Anhydrits und stellen vielleicht nur Laugeneinschlüsse dar.

Es lassen sich eindeutig zwei Anordnungsschemen der genannten innerkristallinen Einlagerungen unterscheiden. Das eine ist charakterisiert durch eine scharfe Begrenzung der verunreinigten Partien, die aber kaum eine Beziehung zur Kornform des Anhydrits zeigen. Dieser Typ soll weiter unten besprochen werden.

Der zweite Typ ist gekennzeichnet durch scharf umrissene Begrenzung der verunreinigten Partien, die in deutlicher Beziehung zur Kristallform des Anhydrits steht. Meist besitzen die reinen xenomorphen Anhydritkristalle dann einen isometrisch-idiomorphen Kern aus stark verunreinigtem Anhydrit, es liegt eine Art „Geisterkristalle“ vor. In gleicher Häufigkeit treten Kristalle auf, in denen die Verunreinigungen eine dicht besetzte Ebene bilden (einlagig), die der Tafelfläche der größeren Kristalle parallel liegt. Es handelt sich demnach um zeitweilige Anlagerungen an der Oberfläche von Anhydritkristallen, die beim weiteren Wachstum eingeschlossen wurden und teils den gesamten Kristall, teils nur eine Fläche betreffen.

Als nächstes sollen die interkristallinen, meist klastischen Verunreinigungen des Hauptanhydrits besprochen werden, die zusammen mit dem anschließend zu behandelnden eigentlichen Tonmineral den makroskopisch auszuscheidenden „Tongehalt“ zusammensetzen. Material und Struktur dieser Verunreinigungen ist meist sehr verschieden, es handelt sich um feinkörnige, dunkelgefärbte Substanzen, die in schlierig-fetzenförmigen Einlagerungen auftreten, feine Hüllen um Anhydrit- oder Karbonatkristalle bilden und gelegentlich auch diese Kristalle durchsetzen. Eine genaue Identifizierung ist nur in den seltensten Fällen möglich, je nach dem Gehalt an feinkörnigem Erz oder an dem eigentlichen Tonmineral ist die Färbung dieser Lagen dunkelbraun durchscheinend oder schwärzlichbraun und nahezu opak.

Verschiedentlich sind einige größere Körnchen zu beobachten, die die klastische Natur dieser Bildungen bestätigen. Am häufigsten sind das Quarzkörnchen, die relativ gut gerundet sind und bis 50 μm groß werden können. Ebenfalls häufig vorhanden sind 100 μm große Glimmer- und Chloritblättchen. Der Glimmer ist vereinzelt ein Biotit, häufiger aber ein Hellglimmer, und teilweise ist zu erkennen, daß der Biotit unter Eisenoxydabscheidungen in der Umgebung zersetzt wurde (baueritisiert), so daß sicher ein Teil der Hellglimmer auf diese Weise entstanden sind. Auch Schwermineralien finden sich vereinzelt und zwar Zirkon in deutlich gerundeten Kristallen mit Zonarbau, sowie Turmalin in braungefärbten runden Körnern.

Das am häufigsten auftretende Erz ist der Pyrit, der schon makroskopisch in kleinen Fünkchen zu beobachten ist. Neben diesen Anhäufungen ist er besonders im Karbonatanteil fein und gleichmäßig verteilt und findet sich oft in den interkristallischen Verunreinigungen. Als Besonderheit sind Pyritflecken von einem Limonithof umgeben, die zeigen, daß der auch sonst gelegentlich auftretende Limonit teilweise durch Pyritoxydation entstanden ist.

Besonders im Karbonatanteil ist gelegentlich wenig Bitumen vorhanden, das entweder mit der tonig-klastischen Substanz verwachsen ist oder in einzelnen Stylolithen als feines Häutchen auftritt.

Neben den deutlich klastischen Einlagerungen findet sich auch häufig ein Tonmineral, das nach Art seines Auftretens als authigen bezeichnet werden muß. Das makroskopisch schwarze Mineral ist im Dünnschliff grünlichbraun bis gelblichbraun gefärbt und zeigt schwachen Pleochroismus. Es findet sich in bis $400 \times 100 \mu\text{m}$ großen unregelmäßig begrenzten Fetzen auf Korngrenzen und in Poren des Anhydrits. Häufig treten poikilitische Einschlüsse von idiomorphen Karbonatkörnchen (Abb. 3), selten auch Anhydrit auf, vereinzelt finden sich Einschlüsse von Hellglimmer und Chlorit. Es kann nicht immer entschieden werden, ob es sich um beim Schleifprozeß stark beanspruchte größere Einkristalle handelt oder um Aggregate mit guter Parallelverwachsung. Die Lichtbrechung stimmt mit der von Canadabalsam überein, die Doppelbrechung liegt etwa bei 0,03. Die Daten dieses Minerals entsprechen den von H. F ü c h t b a u e r & H. G o l d s c h m i d t (1959) angegebenen für Talk, der nach diesen Autoren auch das häufigste Tonmineral der Zechsteinanhydrite darstellt.

Die genannten Tonmineralfetzen sind nicht über das gesamte Profil gleichmäßig verteilt. Sie fehlen in den karbonatreichen Lagen, sind bevorzugt an karbonatärmere Partien gebunden und konnten so von G. S e i d e l (1960) für die makroskopische Gliederung genutzt werden.

IV. Karbonatische Einlagerungen

Die bedeutendste Fremdsubstanzeinlagerung im Hauptanhydrit ist das Karbonat, das teilweise dezimeterstarke monomineralische Lagen bildet. Es tritt in zwei verschiedenen Ausbildungen auf, einmal in rundlichen Körnern und Rhomboedern, zum anderen in Plättchen mit vorherrschend entwickelter Basis.

Das rundlich-rhomboedrische Karbonat findet sich in einzelnen Körnchen, statistisch verteilt, im Anhydrit, es bildet schwarmartige Anhäufungen, schlierige Aggregate und reine Karbonatlagen. Die Korngrößen sind sehr verschieden, sie schwanken zwischen 5 und $125 \mu\text{m}$ Durchmesser. Dies trifft aber nur für den Hauptanhydrit insgesamt zu, in einzelnen Partien, wie sie im Schliff erfaßt werden, ist die Korngröße immer sehr gleichmäßig entwickelt. Die Kornform ist, wie schon er-

wähnt, xenomorph rundlich-isometrisch und nur vereinzelt treten Kristallflächen auf, die zu hypidiomorphen oder selten zu idiomorphen Kristallen überleiten. Schnitte durch diese idiomorphen Kristalle sind ditrigonal, oder es sind Rhomben, es handelt sich stets um Schnitte durch das primäre Rhomboeder.

Die größeren Karbonatkristalle, etwa ab $50\mu\text{m}$ Durchmesser, besitzen sehr häufig einen stark verunreinigten Kern (Abb. 4). Es sind staubförmige Einlagerungen von stets unter $1\mu\text{m}$ Größe, die sich nicht bestimmen lassen, es dürfte sich jedoch um ähnliche Einlagerungen wie beim Anhydrit handeln. Im Gegensatz zum Anhydrit und zu ähnlichen Vorkommen zeichnen die staubförmigen Einlagerungen keine Kristallformen des Karbonates nach, sondern sind ausschließlich rundlich gestaltet. Ebenfalls bei den größeren Karbonatkörnern findet sich eine andere auffallende Erscheinung, die im großen gesehen rundlich-isometrischen Kristalle zeigen randlich starke Ausbuchtungen. Die ebenfalls rundlichen Ausstülpungen, mit einem mittleren Durchmesser von $5\text{--}10\mu\text{m}$, besitzen vereinzelt Kristallflächen und abweichende optische Orientierung. Es entsteht so der Eindruck eines mehr oder weniger stark umkristallisierten Aggregats.

Typische Aggregate fanden sich in allen Korngrößenklassen, im feinstkörnigen Bereich sind es aus $10\text{--}15$ Einzelkörnern bestehende Bildungen, die ein perlschnurartiges Aussehen zeigen. Die schlierigen Karbonatanhäufungen, die die Maserung des Anhydrits bedingen und zu reinen Karbonatgesteinen zusammentreten können, zeichnen sich durch eine gut entwickelte Pflasterstruktur aus (Abb. 5). Häufig findet sich in diesen Aggregaten an den Korngrenzen Limonit oder tonige Substanz, wie auch in den Zwischenräumen. Kommt dazu noch eine hypidiomorphe Entwicklung des Karbonats, kann deutliche Wabenstruktur vorliegen. Einzelne Karbonatlagen werden teilweise durch Anhydritflächen scharf begrenzt, was den Schluß auf eine diagenetische Beeinflussung der Strukturen und Texturen zuläßt.

Für die zweite Ausbildungsform ist die plättchenförmige Gestalt charakteristisch. Die Plättchendurchmesser schwanken ebenfalls in größeren Grenzen, während ihre Dicke nur geringe Unterschiede zeigt. Die größten beobachteten Durchmesser liegen bei etwa $600\mu\text{m}$ und die kleinsten bei $30\mu\text{m}$, dagegen betragen die Dicken bei den kleinsten Korngrößen etwa $5\mu\text{m}$ und gehen bei den oberen Korngrößen nicht wesentlich über $10\mu\text{m}$ hinaus. Auch hier finden sich in der gleichen Probe stets einheitliche Korngrößen. Die Kristalle zeigen häufig idiomorphe Begrenzungen, wobei besonders die hexagonale Basis gut entwickelt ist. Entsprechend dieser Ausbildung sind es im Schliff meist schmale Leisten mit optisch positiver Längsrichtung. Die Schmalseiten sind selten gerade begrenzt, häufig jedoch ein- oder zweiseitig steil zugespitzt oder auch ganz flach zugespitzt, so daß flachspindelförmige Querschnitte entstehen. Nach der Form der Schnitte ist zu schluß-

folgern, daß als weitere Kristallformen das Prisma, das primäre Rhomboeder sowie ein sehr flaches Rhomboeder entwickelt sind. Schnitte parallel der Basis zeigen entsprechend hexagonalen Umriß. Ein weiterer auffallender Unterschied gegenüber dem erstgenannten Karbonat-typ ist die vollkommene Verunreinigungsfreiheit, die Kristalle sind ausnahmslos klar durchsichtig (Abb. 6 und 7). Ausschließlich aus plättchenförmigem Karbonat bestehende Aggregate konnten nur vereinzelt beobachtet werden, sie bilden dann ein dichtes, wirrstrahliges Gefüge und die idiomorphe Begrenzung verschwindet. Bevorzugt tritt dieses Karbonat in Verwachsungen mit dem ersten Typ auf, je nach dem gegenseitigen Mengenanteil lassen sich dabei zwei Fälle unterscheiden. Im ersten bildet das tafelige Karbonat porphyroblastische, idiomorphe Einsprenglinge in einer feiner-körnigen Grundmasse aus rundlich-isometrischem Karbonat, die Pflaster- oder Mosaikstruktur zeigen kann (Abb. 6). Die durch fein verteilten Limonit bewirkte Braunfärbung beschränkt sich dabei auf das Grundmasse-Karbonat.

Ist der Anteil an Karbonattafeln höher, entwickelt sich eine formal der Intersertalstruktur sehr ähnliche Struktur, die einzelnen Kristalle zeigen unregelmäßige Durch- und Verwachsungen. Die Interstitien werden meist von feinkörnigem rundlich-xenomorphem Karbonat (Abb. 4) ausgefüllt, es tritt aber auch grobkörniges Steinsalz und grobkörniger Anhydrit auf, die den zur Verfügung stehenden Raum vollkommen ausfüllen. Die letzteren Bildungen leiten über zu Einlagerungen tafelförmiger Einzelkristalle und Aggregate im Anhydrit.

Bemerkenswert ist, daß die hier beschriebene „Intersertalstruktur“ tafelförmiger und rundlich-xenomorpher Karbonate (auch Anhydrit und Steinsalz) in gleicher Art aus dem Grauen Salzton des Thüringer Beckens bekannt geworden ist. Hier beschreibt sie G. L i n c k (1942) aus Bohrungen im Raume Mühlhausen, ein Vergleich seiner Abb. 9 mit unserer Abb. 7 zeigt bereits die weitgehende Ähnlichkeit beider Vorkommen. Der gleiche Autor erwähnt auch ein vermehrtes Auftreten der Leisten in den untersten Partien des Hauptanhydrits (Seite 345), er bestimmte die tafelförmigen Kristalle als Magnesit (bzw. Breunnerit) und die karbonatische Interstitienfüllung als Dolomit (bzw. Ankerit).

Das Vorkommen von Magnesit im Hauptanhydrit stellt keine Besonderheit dar. Schon O. R e n n e r (1914) erwähnt tonig-magnesitische Lagen im Hauptanhydrit, nach F. S c h ö n d o r f (1929) finden sich im Hauptanhydrit aus dem Raum Hannover an der Basis und im hangenden Teil Lagen mit reichlichem Magnesitgehalt, nach Analysen von E. K r z y w i c k y (1949) enthält auch der Hauptanhydrit vom Allertal Magnesit in teils beachtenswerten Mengen. Ein weiteres Magnesitvorkommen im Anhydrit erwähnt A. H i m m e l b a u e r (1931) vom Haller-Salzbergwerk, es liegen dort die gleichen Strukturen vor wie in unseren Vorkommen und auch dort handelt es sich um einen Breunnerit wie im Grauen Salzton.

Tabelle 1

Vergleich der d-Werte von Karbonatproben aus dem
Hauptanhydrit mit Dolomit und Magnesit

Dolomit ASTM-Index 5—0622	I.	Isometrisches Karbonat	I.	Plättchenförm. Karbonat	I.	Magnesit ASTM-Index I. 3—0788	
4,021	1	—		—		—	
3,686	2	—		—		—	
A —		3,48	ms	3,52	ss	—	
(A) 2,880	100	2,86	stst	2,86	ss	—	
—		—		2,74	stst	2,73	100
2,663	4	2,64	ss	—		—	
2,533	4	2,53	ss	—		—	
—		—		2,493	s	2,50	5
—		—		—		2,41	1
2,399	3,5	2,385	s	—		—	
(A) —		2,308	ss	2,326	s	2,32	3
(A) 2,187	12	2,179	st	2,179	ss	—	
—		—		2,097	st	2,10	67
2,060	2	2,056	ss	—		—	
2,011	7	2,005	m	2,005	sss	—	
—		—		1,944	m	1,94	16
(A) 1,843	2	1,847	ss	—		—	
1,800	13	1,793	st	—		—	
1,780	13	1,777	st	1,771	ss	1,78	3
A —		1,736	sss	—		—	
—		—		1,699	st	1,70	60
A —		1,635	ss	—		—	
1,563	1,5	1,557	ss	—		—	
1,541	2,5	1,534	s	—		—	
—		—		1,509	ss	1,51	7
1,491	0,5	1,485	sss	1,487	s	1,94	8
1,462	2,5	1,458	ss	—		—	
1,440	2	—		—		—	
1,427	2	1,432	sss	—		—	
—		1,424	ss	—		—	
1,410	1	1,407	sss	1,409	s	1,41	8

CuK α — Strahlung; Kamera — \varnothing 57,3 mm; A = Anhydritreflexe; I. = Intensität

In einer neueren Arbeit beschreiben W. Jung & G. Knitzschke (1961) durch chemische Analysen gefundene hohe Magnesitgehalte in den Liegendpartien des Hauptanhydrits des SE-Harzvorlandes.

Zur sicheren Identifizierung wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt von einer vermutlichen Dolomit- und Magnesitprobe sowie zwei Mischungen. Die Auswertung bestätigte, Tab. 1, daß es sich um zwei verschiedene Karbonate handelt, ein plättchenförmig-magnesisches und ein xenomorph-rundlich-dolomitisches.

Die Art der Probenahme gestattet keine exakten Aussagen über die absoluten Schwankungen der Anteile von Nebengemengteilen, die im

Tabelle 2

Probe Nr.	Gliederung nach Seidel (1960)	Mineralische Zusammen- setzung	Probe Nr.	Gliederung nach Seidel (1960)	Mineralische Zusammen- setzung
1	Anhydrit,	A S D T	27		A D T
2	dicht	A S D T	28		A D T
			29		A D M T
3	tonig und	A S T D	30		A D M T
4	dolomitisch	A T S D	31		A M D T
5	gestreift	A D T	32		A M D T
6		A D T	33		A D M T
7		A T D	34		A D M T
8		A D T	35		A M D T
9		A D T			
10		A D T	36	dolomitisch	A D M
11		A D T	37	gestreift	A D M
12		A D M T	38		A D M
13		A D M T S	39		A M D T
14		A D M T	40		A M D T
			41		A M D
15	dolomitisch	A M D			
16	gestreift	A M D	42	dolomitisch	D A T
17		A M D	43	gestreift und	A D T
18		A D T		gebändert	
19	dolomitisch	D T A	44	dolomitisch	A D T
20	gestreift und	D A T	45	gemasert,	A D T
	gebändert		46	geadert und	A D T
			47	gestreift	A D M T
21	tonig und	A T D	48		D A M T
22	dolomitisch	A D T	49		A M D T
23	gestreift	A T D	50		D (oo) A T
24		A D T	51		A M
25		A D T			
26		A D T	52	dolomitisch	M D A S
				gestreift, ge- bändert und marmoriert	

Erläuterung:

D = Dolomit

A = Anhydrit

T = Tonminerale

M = Magnesit

S = Steinsalz

Die Minerale sind nach ihrer Häufigkeit angeordnet, das Vorherrschende ist jeweils fett gedruckt.

Dünnschliff erfaßte Fläche ist in Anbetracht der überwiegend groben Anhydrittexturen (siehe z. B. W. Jung 1960) nicht repräsentativ. Die Gehaltsänderungen des Karbonatanteils kommen in der makroskopischen Gliederung zum Ausdruck. Anders ist es jedoch mit den relativen Mengenverhältnissen, da sich die feinkörnigen Einlagerungen wie Karbonate und tonige Substanzen in Streifen u. a. konzentrieren

und so im Schliff erfaßt werden können. Die mineralmäßige Zusammensetzung der einzelnen Proben ist in Tabelle 2 angegeben. Aus den erläuterten Gründen können nur Dolomit, Magnesit und Tonsubstanz zur Charakterisierung des Profils verwendet werden. Bis auf eine Ausnahme ist Dolomit im gesamten Profil vorhanden und auch meist maßgeblich am Aufbau der Gesteine beteiligt. Tonige Substanz ist ebenfalls häufig vorhanden, lediglich in 3 Probengruppen — 15—17, 36—38 und 51—52 — fehlt sie bzw. ist sie nur untergeordnet vorhanden. Bemerkenswerterweise sind alle 3 Zonen an Gesteine mit Magnesitgehalt gebunden. Der Magnesit schließlich bildet die auffallendste Erscheinung im Anhydritprofil. Er findet sich nur in etwa der Hälfte aller Proben, tritt stets in zusammenhängenden Probengruppen auf — 12—17, 29—41 und 47—52 (mit Ausnahme von Probe 50, die weiter unten diskutiert werden soll) — und ermöglicht so eine Untergliederung des Hauptanhydrits nach petrographischen Gesichtspunkten in sechs Folgen, die abwechselnd magnesitführend und -frei sind.

V. Reliktstrukturen

Bei der Besprechung der karbonatischen Einschlüsse wurden ringförmige Aggregate erwähnt, die aus aneinandergereihten rundlichen Karbonatkörnchen bestehen, in Abb. 8 sind diese gut zu erkennen. Die nähere Untersuchung zeigt, daß es sich nicht um ringförmige, sondern um hohlkugelförmige Bildungen handelt. Strukturen konnten nicht gefunden werden, so daß offen bleiben muß, welchen Ursprungs die Aggregate sind. Die Größe schwankt zwischen 20 und 50 μm , von gut erhaltenen Exemplaren bis zu Bruchstücken sind alle Übergänge vorhanden, einzelne Aggregate besitzen eine Hohlraumfüllung aus dunkler, staubfeiner, toniger Substanz. In einer Probe aus der Liegendpartie des Hauptanhydrits (Pr. 50) treten die beschriebenen Aggregate gesteinsbildend auf. Sie bilden einen zusammenhängenden Verband, die Zwickelräume sind durch feinkörniges Karbonat, die inneren Hohlräume nur vereinzelt durch Anhydrit oder tonige Substanz ausgefüllt. Es entsteht das Bild eines typischen Ooliths (Abb. 9), das Gestein ist stark porös und durch Limonit und Bitumen braun gefärbt. Ähnliche Strukturen treten häufig im Plattendolomit Thüringens und des Werrareviere auf.

In diesem Zusammenhang sollen auch einige Besonderheiten der oben besprochenen Karbonateinzelkristalle nochmals behandelt werden. So wurden dort Kristalle erwähnt, die eine randlich starke Ausbuchtung mit teils verschiedener optischer Orientierung aufweisen und Kristalle mit einem durch staubartiges Material verunreinigten Kern, wie sie Abb. 4 zeigt. Bei einem Vergleich mit den Ooidbildungen ergibt sich zwanglos die Deutung der erwähnten Kristalle als zu Einkristallen rekristallisierte Ooide.

Bei der Besprechung der innerkristallischen Verunreinigungen wurde auf ein Anordnungsschema hingewiesen, das zur Kristallform des Anhydrits keine Beziehung zeigt, sondern diese durchsetzt. Diese Einlagerungen sind aber nun in sich nicht regellos, sondern sie bilden deutliche Reststrukturen. Meist sind die so nachgezeichneten Strukturen sehr undeutlich und unvollständig und damit nicht zu identifizieren, teils lassen sie sich jedoch sehr gut unterscheiden in strahligerosettenförmige Bildungen und gedrungene, gradlinig begrenzte Körper, die eindeutig als Reststrukturen von Kristallen aufzufassen sind. Häufig ist dabei eine deutlich zonare Anordnung der Verunreinigungen zu erkennen.

Bei genauem Suchen fanden sich einige deutlich ausgeprägte Strukturen, die es gestatten, zur Art der ehemaligen Kristalle Stellung zu nehmen. Es sind dies breit leistenförmige Bildungen mit zugespitzter Schmalseite (Abb. 10), sechseckige Querschnitte (Abb. 11) und Strukturen mit einspringendem Winkel, die als Zwillinge aufzufassen sind. Das gehäufte Auftreten der Bildungen verbietet, auf Reststrukturen von Kristallen zu schließen, von deren Stoffbestand heute keine Anzeichen mehr vorhanden sind. Das Karbonat zeigt eigene Strukturen, die sich in ihrer gesamten Entwicklung verfolgen lassen, zum Anhydrit besteht meist keine strukturelle Beziehung, außerdem lassen Symmetrieeigenschaften und Kristallformen auf das monokline Kristallsystem schließen.

Sämtliche Kriterien deuten also darauf hin, daß die Reststrukturen auf Gips zu beziehen sind. Die sechseckigen Schnitte (Abb. 11) sind dann Querschnitte durch nach der *c*-Achse gestreckte Prismen mit (110), (110) und (010), die leistenförmigen Schnitte sind Längsschnitte durch diese Prismen mit (111) oder (010) als obere Begrenzung, die auftretenden Zwillingsbildungen Schwalbenschwanzzwillinge nach (100).

Bei dieser Betrachtungsweise lassen sich die auftretenden Reliktstrukturen zwanglos als verbreitet auftretende Kristallformen des Gipses deuten. Zum Vergleich kann festgestellt werden, daß es sich bei den hier beschriebenen Vorkommen um gleiche Kristallform und Habitus des Gipses handelt, wie in den von H. Borchert & E. Baier (1953) identifizierten Pseudomorphosen. Die Größenverhältnisse sind allerdings etwas anders, im Hauptanhydrit liegen die Größen meist um 2 mm.

Es muß festgestellt werden, daß diese Reststrukturen nur schwer erkennbar sind, wie das H. Borchert & E. Baier (1953) auch von den andersgearteten Vorkommen in zahlreichen Hauptanhydritproben beschreiben. Als Hilfsmittel kann empfohlen werden, Anschliffe oder Dünnschliffe im schrägen Auflicht zu beobachten, dabei zeigen die Reststrukturen, bedingt durch die staubartigen Einlagerungen, eine deutlich weiße Färbung. Die vorliegenden Strukturen lassen sich bei geeignetem Vorgehen auch photographisch gut erfassen.

Wie oben schon erwähnt, bilden die gleichen staubförmigen Einlagerungen auch zahlreiche rosettenförmige Aggregate nach, wo sie z. T. zonar angeordnet sind, meist sich aber nur in einem schmalen, gezackten Band, wie in Abb. 12, finden. Die Zacken dieser Bänder sind jeweils gerade begrenzt, stehen also mit der Kristallform der aggregatbildenden Kristalle im Zusammenhang. Ein Vergleich mit der entsprechenden Kristallform des Anhydrits zeigt jedoch keinen solchen. Daraus, aus der Gleichartigkeit der Einlagerungen sowie der Vorliebe des Gipses für rosettenartige Bildungen kann wohl geschlossen werden, daß es sich auch hier um Reliktstrukturen von Gips handelt.

Beziehungen zwischen der Form der heute vorliegenden Anhydritaggregate und der Reliktstrukturen sind nur vereinzelt und undeutlich entwickelt. Nur in Ausnahmefällen stimmen beider Umrisse überein, d. h. Pseudomorphosen sind selten ausgebildet. Häufig ist dagegen die Erscheinung, daß die Kristallreliktstrukturen durch anders begrenzte große Aggregate mit der oben beschriebenen Parallelorientierung und die rosettenartigen Bildungen ebenfalls von gleichstruierten Anhydritaggregaten mit entsprechendem Zentrum eingenommen werden. Der durch Umbildung entstehende Anhydrit ist bedeutend feinkörniger als der ursprüngliche Gips, kann aber durch Umkristallisation der parallelorientierten Aggregate ebenfalls grobkörnig werden. Im allgemeinen fällt die b-Achse des Anhydrits mit der ehemaligen c-Achse des Gipses zusammen.

In diesem Zusammenhang soll kurz auf die Frage der primären Gips- oder Anhydritbildung und die beweisenden Kriterien eingegangen werden. Von mehreren Autoren, so u. a. in den eben erschienenen Arbeiten von S. Fleischer (1960) und E.-M. Behr (1960) wird zum Beispiel das Auftreten von Gips im Anhydrit als wichtiges Kriterium für eine primäre Gipsentstehung gefordert. Hierzu soll auf die Feststellung von J. D'Ans & R. Kühn (1960) verwiesen werden. Es erscheint ausgeschlossen, „daß die primäre Anhydritbildung und damit der bereits frühdiagenetische Übergang von Gips in Anhydrit ganz ausblieb“ (S. 76). Ebenso wie die Vergipsung des Anhydrits wird auch die Anhydritisierung restlos vor sich gehen. Weiter werden häufig die drei Begriffe Porphyroblast, Reliktstruktur und Pseudomorphose nicht eindeutig unterschieden. Es kommt dann zu Mißverständnissen, wie dies z. B. in der Diskussion zu W. Jung (1959) zum Ausdruck kommt. Beweiskraft für eine primäre Gipsentstehung kommt lediglich den Pseudomorphosen und den Reliktstrukturen zu, während Gipsporphyroblasten sekundärer Entstehung und meist an deszendente Wässer führende Schichten gebunden sind, als Unterschied zwischen primären, pseudomorphisierten und sekundären Gipsporphyroblasten kann angeführt werden, daß erstere die die Schichtung bedingenden Ton- und Karbonatlagen bei der Bildung deformieren, während letztere die Schichtung ungestört durchsetzen.

VI. Schlußfolgerungen

In der Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß nach den neuesten feinstratigraphischen Gliederungen des Hauptanhydrits eine großräumig gleichbleibende Entwicklung verschiedener Zonen zu beobachten

ist. Es soll nun untersucht werden, ob die vorwiegend textuellen Unterschiede im Hauptanhydrit auch petrographische Parallelen besitzen. Entsprechende Untersuchungen wurden bisher unter Berücksichtigung der Ergebnisse von W. Kosmahl (1956) für wenig erfolgversprechend gehalten. Im Untersuchungsgebiet wurde eine Gliederung von G. Seidel (1960) aufgestellt, mit der im folgenden die petrographische Ausbildung verglichen werden soll.

Der zwischen der Anhydritschale (dichter Anhydrit nach G. Seidel 1960) und dem übrigen Hauptanhydrit bestehende Unterschied in der Korngröße des Anhydrits konnte auch hier beobachtet werden. Darüber hinaus brachten die Struktur- und Korngrößenvergleiche keine Unterscheidungsmöglichkeiten. Die Bildungen, die in vertikaler Abfolge größeren Schwankungen unterworfen sind, sind tonige und karbonatische Einlagerungen, wie das bereits bei G. Seidel (1960) zum Ausdruck kommt. Bei den karbonatischen Einlagerungen ließ sich mit Hilfe des Magnesitgehaltes eine Untergliederung vornehmen, wie die Tabelle 2 zeigt, steht diese petrographische Gliederungsmöglichkeit in einer gewissen Beziehung zur makroskopischen. Die Liegendgrenze der einzelnen Magnesiteinschaltungen fällt jeweils mit einer makroskopischen Grenze zusammen, mit der Oberkante der drei gebänderten Folgen, die sich insgesamt durch einen hohen Karbonatgehalt auszeichnen (Karbonatfolgen). Auch die Grenzen zwischen den beiden tonig und dolomitisch gestreiften und dolomitisch gestreiften Anhydritzonen läßt sich mikroskopisch belegen durch das plötzliche Auftreten der Tonmineralfetzen, die die makroskopisch schwärzliche Färbung der betreffenden Einlagerungen hervorruft. Im Unterschied dazu bestehen die sporadisch auftretenden tonigen Einlagerungen in den dolomitisch gestreiften sowie den gestreiften und gebänderten Folgen aus anders gearteter, feinklastischer und limonitreicher toniger Substanz. Darüber hinaus deutet sich an, daß mit Hilfe der Obergrenze der Magnesitausbildung eine weitere Untergliederung der mächtigeren Folgen möglich ist, z. B. zwischen den Proben 11—12, 28—29 und 46—47. Berücksichtigt man außerdem noch die erhöhten Karbonatgehalte der gebänderten Folgen, die durch die Art der Probenahme hier nicht zum Ausdruck kommt, kann man feststellen: Durch die Ergebnisse petrographischer Untersuchungen wird die makroskopische Gliederung und Grenzziehung bestätigt und darüber hinaus ein Anhaltspunkt für eine weitere Untergliederungsmöglichkeit gegeben. Es bleibt zu hoffen, daß die für den Hauptanhydrit des Südharzreviers gewonnenen Ergebnisse auch aus anderen Gebieten bestätigt werden, die grundsätzliche Möglichkeit dürfte mit vorliegenden Untersuchungen erwiesen sein.

Die Bildungsbedingungen des Magnesits sind z. Z. noch nicht vollkommen geklärt, so daß das horizontgebundene Auftreten vorläufig nicht gedeutet werden soll. Die regelmäßige Verteilung ist ein Beweis für den zyklischen Verlauf der Sedimentation bei der Hauptanhydrit-

entstehung. Die einzelnen Zyklen beginnen mit einer vorwiegend karbonatischen Bildung, den dolomitisch gestreift und gebänderten Folgen oder karbonatischen Folgen (G. Seidel 1961), mit zunehmender Konzentration überwiegt die Anhydritabscheidung, neben dem allgemein verbreiteten Dolomit tritt Magnesit auf. Bei weiterer Steigerung der Konzentration geht die Karbonatabscheidung immer mehr zurück, und es kommt infolge der hohen Mg-Anreicherung zur Bildung von Tonmineralen (Talk), wie dies H. Füchtbauer & H. Goldschmidt (1959) annehmen (H.-J. Höhling 1958 konnte die Möglichkeit solcher Bildungen experimentell belegen). Im untersuchten Profil sind drei solcher Zyklen entwickelt, faßt man mit G. Hartwig (1941) die Anhydritschale (mit Tonschmitz) ebenfalls als einen eigenen, jedoch anders gearteten Zyklen auf, setzt sich also der Hauptanhydrit aus vier Einzelzyklen zusammen. Man darf diesen Befund als eine gute Bestätigung des von F. Lotze (1938) vermuteten kleinzyklischen Aufbaues des Hauptanhydrits betrachten.

Zur Deutung der Entstehung der Texturen im Hauptanhydrit können zwei Beobachtungen herangezogen werden. Zum ersten sind dies die Ooidreststrukturen und die ringförmigen Verwachsungen einzelner karbonatischer Einlagerungen. Da es sich hierbei nicht nur um Strukturen von Karbonatbänken, sondern auch von den üblichen unscharf begrenzten texturbedingenden Einschaltungen handelt, muß für diese teilweise eine sedimentationsbedingte Entstehung angenommen werden. Auch die zweite Beobachtung läßt ähnliche Schlüsse zu. Die mehrfach gefundenen Gipsreliktstrukturen durchsetzen nicht wie sekundäre Blasten die Schichten und Texturen, sondern sie werden durch die texturbedingenden Einlagerungen umhüllt. Zudem ist der häufig entwickelte zonare Aufbau nach H. Borchert & E. Baier (1953) als primäre Wachstumserscheinung zu werten. Auch hieraus ergibt sich die primäre Entstehung Texturen und textuellen Unterschieden im Hauptanhydrit.

Es soll jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß besonders in den unteren Partien des Hauptanhydrits Anhydritperlen und Anhydritknollen auftreten (W. Jung 1960), für die W. Jung (1959) eine frühdiagenetisch-konkretionäre Bildung nachweisen konnte. Insgesamt ist also die Entstehung der Texturen im Hauptanhydrit komplexer Natur.

Welche Schlußfolgerungen können nun aus dem Auftreten der Gipsreliktstrukturen gezogen werden? Die Echtheit der Pseudomorphosen wird nach den sorgfältigen Untersuchungen von E. Baier (H. Borchert & E. Baier 1953) kaum noch bezweifelt, die Vorkommen werden jedoch häufig als lokal und mengenmäßig stark begrenzt angesehen. In dem hier untersuchten Profil finden sich die Reliktstrukturen mit Ausnahme der obersten Partie — die auch ein abweichendes Gefüge zeigt — und der Karbonatgesteine in allen Proben. Das besagt,

daß der größte Teil des Hauptanhydrits einmal als Gips vorgelegen haben muß. Die Erscheinung, daß die Anhydritrosetten durch entsprechende Gipsbildungen vorgezeichnet waren, macht die überwiegend sphärolitische Struktur des Hauptanhydrits verständlich. Die Rolle des Steinsalzes als sekundäre Infiltration, die durch den Volumenschwund bei der Gips-Anhydrit-Umwandlung bedingt wird, erklärt die Beobachtung, daß die im Hauptanhydrit häufigen Steinsalzeinlagerungen z. T. nicht „stratigraphisch verwertbar sind“ (G. Seidel 1960), da keine Abhängigkeit von der Konzentration der sulfatausscheidenden Lösung besteht. Abschließend soll betont werden, daß die vorliegenden Untersuchungsergebnisse nicht zu dem Schluß verleiten sollen und dürfen, daß generell der Gips als Primärabscheidung zu betrachten ist. Sie dürften aber gezeigt haben, daß der primären Gipsabscheidung größere Bedeutung zukommt, als vielfach angenommen wird.

VII. Zusammenfassung

Es werden die Ergebnisse von Dünnschliffuntersuchungen am Hauptanhydrit, insbesondere am Profil der Bohrung Pustleben 1 bei Bleicherode mitgeteilt. Neben den Anhydritstrukturen werden die verschiedenen Einlagerungen — klastisches Material, Talk, Dolomit, Magnesit und Steinsalz — und deren Auftreten im Profil beschrieben und durch Vergleich mit einer makroskopischen Gliederung die petrographische Gliederungsmöglichkeit des Hauptanhydrits nachgewiesen. Aus dem Auffinden von Ooidstrukturen und zahlreichen Gipsrelikstrukturen wird auf eine starke Beteiligung primärer Gipsabscheidungen und die teilweise primäre Bildung der Texturen geschlossen.

Literatur

- D'Ans, J., und Kühn, R.: Bemerkungen zur Bildung und zu Umbildungen ozeanischer Salzlagerstätten. *Kali u. Steinsalz* **3**, 69—84. Essen 1960.
- Behr, E.-M.: Geologische Beobachtungen am Hauptanhydrit des Staßfurt-Egelner Sattels im Bereich des Kaliwerkes Staßfurt, Schacht VI, VII. *Freiberger Forschungsheft C* **90**, 88—105. Berlin 1960.
- Borchert, H., und Baier, E.: Zur Metamorphose ozeaner Gipsablagerungen. *N. Jahrb. f. Mineral. Abh.* **86**, 103—154. Stuttgart 1953.
- Fleischer, S.: Die stratigraphische, fazielle und tektonische Ausbildung des Hauptanhydrits auf dem Berlepsch-Maybach-Schacht in Staßfurt. *Freiberger Forschungsheft C* **90**, 52—87. Berlin 1960.
- Füchtbauer, H., und Goldschmidt, H.: Die Tonminerale der Zechsteinformation. *Beitr. Mineral. Petrogr.* **6**, 320—345. Göttingen 1959.
- Hartwig, G.: Stratigraphie der Grenze Zechsteinfolge III gegen IV. *Kali* **35**, 8—14, 23—26. Halle 1941.
- Heimlich, K.: Zum Karbonatgehalt des Hauptanhydrits (Zechstein 3) im nördlichen Harzvorland und Unstrutgebiet. *Ztschr. angew. Geologie* **5**, 442—445. Berlin 1959.

- Himmelbauer, A.: Der petrographische Aufbau der österreichischen alpinen Salzlagerstätten, verglichen mit dem der Staßfurter Permsalze. Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. I **140**, 347 (1931).
- Höbling, H.-J.: Talksynthesen im Hinblick auf semisalinare Bedingungen. Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr. **6**, 190—198 (1958).
- Jung, W.: Frühdiagenetisch-konkretionäre Umwandlungen in den Anhydriten des Zechsteins I im nördlichen Harzvorland. Freiburger Forschungsheft **A 123**, 95—104. Berlin 1959.
- Jung, W.: Zur Feingliederung des Basalanhydrits (Z 2) und des Hauptanhydrits (Z 3) im SE-Harzvorland. Geologie **9**, 526—555. Berlin 1960.
- Jung, W., und Knitzschke, G.: Kombiniert feinstratigraphisch-geochemische Untersuchungen des Basalanhydrits (Z 2) und des Hauptanhydrits (Z 3) im SE-Harzvorland. Geologie **10**, 288—301. Berlin 1961.
- Kosmahl, W.: Die Petrographie des Hauptanhydrits auf der NO-Flanke des Staßfurt-Egelter-Sattels. Unveröffentl. Dipl.-Arbeit, Geol. Institut. Berlin 1956.
- Krzywicki, E.: Die Geologie des Kali- und Salzbergwerkes „Bartensleben/Allertal“. Unveröffentl. Gutachten d. G. L. A. Berlin 1949.
- Langbein, R., und Seidel, G.: Zur Geologie im Gebiet des Holunger Grabens (Ohmgebirgsgrabenzone). Geologie **9**, 36—57. Berlin 1960.
- Linck, G.: Beobachtungen und ihre Ergebnisse an Gesteinen des mittleren Zechstein (Ca 2 und T 3) in Thüringen. Chemie d. Erde **14**, 312—357. Jena 1942.
- Lotze, F.: Steinsalz und Kalisalze. Geologie. Gebr. Bornträger, Berlin 1938.
- Renner, O.: Salzlager und Gebirgsbau im mittleren Leinetal. Arch. Lagerstättenforschung **13**. Berlin 1914.
- Richter-Bernburg, G.: Stratigraphische Gliederung des deutschen Zechsteins. Z. D. G. G. **105** (1953), 843—854. Hannover 1955.
- Schöndorf, F.: Die geologischen Verhältnisse der deutschen Kalisalzlagerstätten, in: Doelter u. Leitmeier, Handbuch d. Mineralchemie **4**, 2. Teil, S. 1297. Dresden-Leipzig 1929.
- Seidel, G.: Zur Gliederung des Hauptanhydrits im Thüringer Becken. Ztschr. angew. Geologie **6**, 383—385. Berlin 1960.
- Seidel, G.: Zur Stratigraphie des Zechsteins und Buntsandsteins im Südharzkalirevier (Thüringer Becken). Geologie. Im Druck (1961).

Anschrift des Verfassers: Rolf Langbein, Jena, Geologischer Dienst, Saalbahnhofstraße.

Tafelerklärungen

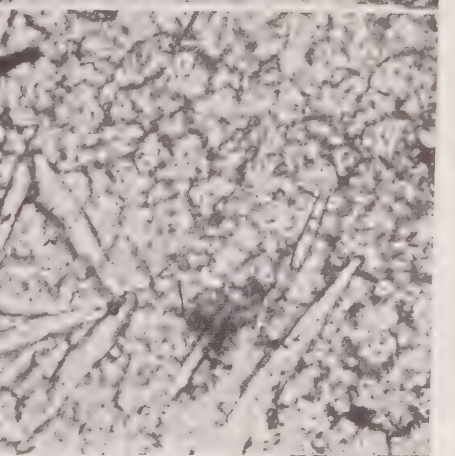
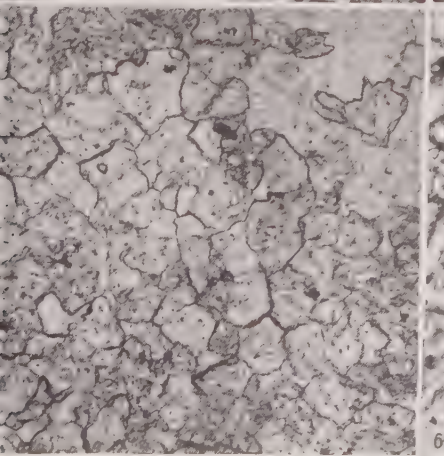
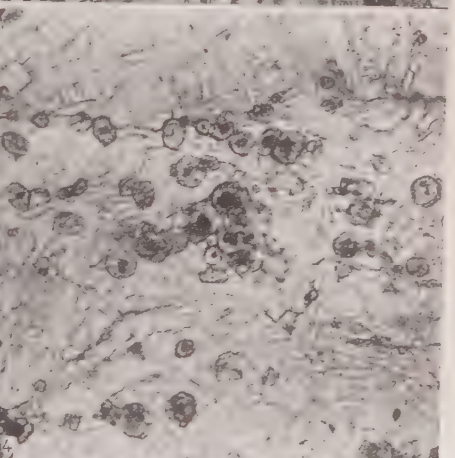
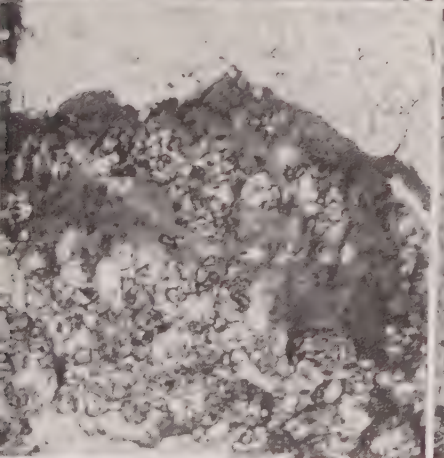
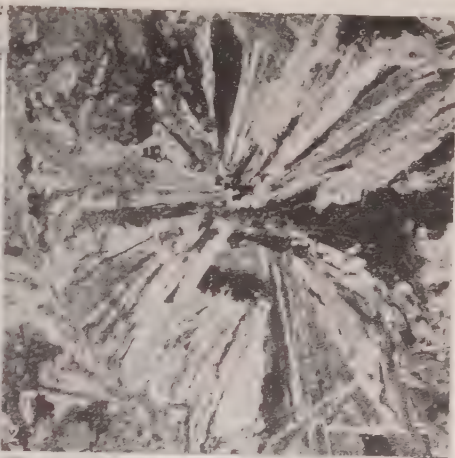
Tafel XII

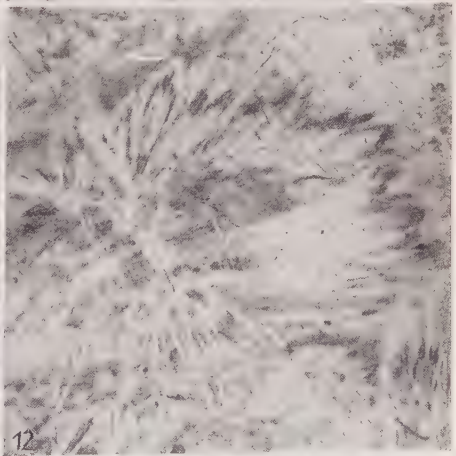
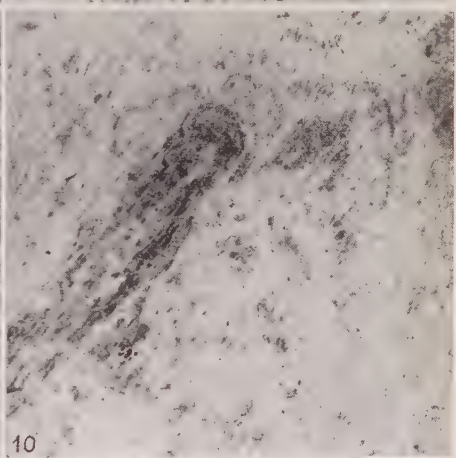
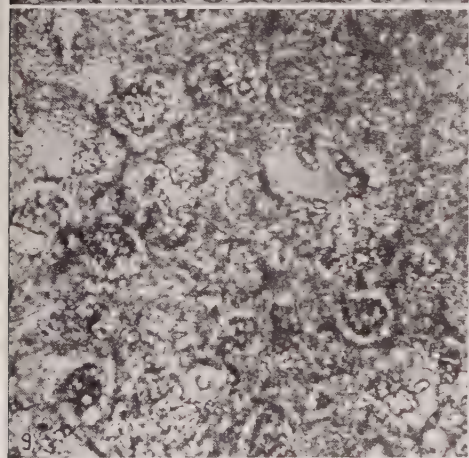
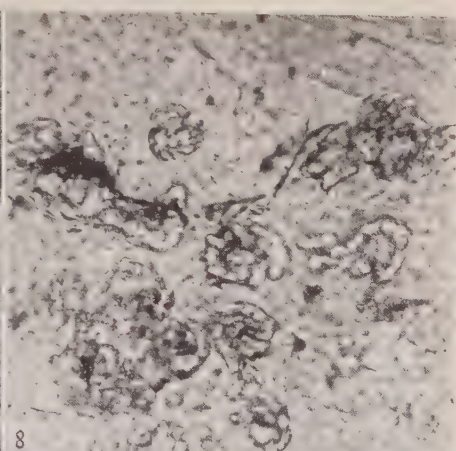
- Abb. 1. Feinkörniger Anhydrit, mit mittelkörnigen Blasten. — Polarisationsfilter gekreuzt. Vergr. etwa 50 fach.
- Abb. 2. Anhydritrosette. — Polarisationsfilter gekreuzt. Vergr. etwa 15 fach.
- Abb. 3. Tonmineraalfetzen im Anhydrit, der poikilitisch mit Dolomit verwachsen ist. — Gewöhnliches Licht. Vergr. etwa 50 fach.
- Abb. 4. Dolomitkristalle im Anhydrit, mit verunreinigten Kernen. — Gewöhnliches Licht. Vergr. etwa 100 fach.
- Abb. 5. Dolomitgestein mit Pflastergefüge. — Polarisiertes Licht. Vergr. etwa 75 fach.
- Abb. 6. Magnesitleisten im Dolomitgestein. — Polarisiertes Licht. Vergr. etwa 150 fach.

Tafel XIII

- Abb. 7. Magnesitgestein mit Intersertalgefüge, in den Interstitien Dolomit. — Gewöhnliches Licht. Vergr. etwa 100 fach.
- Abb. 8. Ringförmige Karbonataggregate im Anhydrit. — Polarisiertes Licht. Vergr. etwa 300 fach.
- Abb. 9. Karbonatgestein mit oolithischem Gefüge. — Gewöhnliches Licht. Vergr. etwa 250 fach.
- Abb. 10. Staubförmige Einlagerungen im Anhydrit. — Gipsreliktstruktur (Längsschnitt). — Gewöhnliches Licht. Vergr. etwa 25 fach.
- Abb. 11. Gipsreliktstruktur (Querschnitt) im Anhydrit, die durchgehenden Spaltrisse deuten die andersartige Anhydritstruktur an. — Gewöhnliches Licht. Vergr. etwa 50 fach.
- Abb. 12. Gipsreliktstruktur (Rosette) im Anhydrit. — Gewöhnliches Licht. Vergr. etwa 15 fach.

Herrn Dipl.-Min. H o y e r danke ich vielfach für die Anfertigung und Auswertung der Debye-Scherrer-Diagramme, Herrn Prof. Dr. F. H e i d e für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.





Buchbesprechungen

Schneiderhöhn, H., Die Erzlagerstätten der Erde. Bd. I. Die Erzlagerstätten der Frühkristallisation. XIII und 315 S. mit 143 Abb. und 92 Tabellen. Gustav Fischer Verlag Stuttgart, 1958. Preis: in Leinwand DM 34,—

Wie aus dem Vorwort des Buches, das zu lesen hier notwendiger als sonst ist, hervorgeht, stellt es eine Neubearbeitung des „Lehrbuches der Erzlagerstättenkunde“ des Verfassers, dessen erster Teil 1941 erschien, dar. „Es sollte aber kein „Lehrbuch“ mehr werden, sondern ein ausführliches „Handbuch“. Der Verfasser hat die Absicht, „in mehreren Bänden und in der gleichen ausführlichen Weise auch die späteren Hauptabschnitte der Lagerstättenbildung zu behandeln: die Pegmatite, die pneumatolytischen, kontaktpneumatolytischen und hydrothermalen Lagerstätten, die Exhalations- und Geosynklinal-lagerstätten. Ihnen schließt sich dann an die ganze Fülle der sedimentären und metamorphen Lagerstätten“. Es ist zu hoffen, daß dem Verfasser genügend Zeit und Kraft zur Verfügung steht, diesen großen Plan durchzuführen.

Das Werk gliedert sich in folgende Abschnitte: I. Vorbemerkungen zur allgemeinen Lagerstättenkunde (S. 1—31). Hier werden einige mineralogische, petrographische, geologische, geochemische und physikalisch-chemische Grundlagen besprochen. Da das Buch jetzt ein Handbuch und kein Lehrbuch mehr sein will, ist die Notwendigkeit dieses Abschnittes nicht mehr recht einzusehen. Bei den Benutzern dieses Handbuches sind doch eingehende Kenntnisse in diesen Grundwissenschaften voranzusetzen. Eine kurze tabellarische Übersicht der in Frage kommenden Mineralien zur schnellen Orientierung bei kompliziertem Chemismus würde durchaus genügen. Dann könnten auch seltene Mineralien, die für manche Lagerstätten von Bedeutung sind, gebracht werden. Die 12 Mineraltabellen des Buches sind verschwenderisch mit Platz ausgestattet. Ohne mehr Beanspruchung von Raum hätten hier noch eine ganze Anzahl von Angaben außer der chemischen Formel untergebracht werden können. Mit dem zweiten Abschnitt: „Allgemeines über die liquidmagmatischen Erzlagerstätten der Frühkristallisation und ihr basisches Stammagma“ beginnt das eigentliche Handbuch, und in den nachfolgend genannten Abschnitten breitet der Autor sein großes Wissen und seine große Erfahrung auf dem Gebiete der Erzlagerstättenkunde ausführlich aus. Zahlreiche klare und instruktive Abbildungen unterstützen den Text aufs beste. Hier und da

fällt ein etwas gereizter Ton in der Darstellung auf. Besonders von Interesse ist die eingehende Diskussion der Nickelmagnetkieslagerstätte von Sudbury. Die weiteren Abschnitte sind: III. Chromitlagerstätten. IV. Nickelmagnetkies-Kupferkies-Lagerstätten. V. Liquidmagmatische Platinlagerstätten. VI. Titanomagnetit-Lagerstätten. Liquidmagmatisch-pneumatolytisch-hydrothermale Übergangslagerstätten ist der Titel einer zweiten Lagerstättengruppe. Es folgt ein Literaturverzeichnis von 342 Nummern, ein Sachverzeichnis von 5 Seiten, ein Ortsverzeichnis von 4 Seiten und ein Namensverzeichnis von $3\frac{1}{2}$ Seiten. Das Druckfehlerverzeichnis ist leider durchaus nicht vollständig. Sonst ist die drucktechnische Ausstattung des Bandes vorzüglich.

F. Heide

Lotze, Fr., Geologie. (Sammlung Götschen Bd. 13.) Zweite, verbesserte Auflage. 178 S. mit 80 Abb. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1961. Preis: broschiert DM 3,60.

Die bereits nach sechs Jahren sich notwendig machende 2. Auflage des Götschenbändchens „Geologie“ von Fr. Lotze zeigt, wie erwünscht und beliebt es geworden ist. Der Textumfang ist fast, die Zahl der Abbildungen genau gleich geblieben. Im Text sind einige geringe Änderungen vorgenommen worden, auch einige Abbildungen wurden durch geeignetere ersetzt. Alle Vorzüge und Anstände dieses für Studenten und Liebhaber so notwendigen Bändchens sind erhalten geblieben, so daß ich auf meine Besprechung der 1. Auflage in der „Chemie der Erde“, **18, 92, 1956** hinweisen kann.

F. Heide

Bruhns, W., Petrographie (Gesteinskunde). Neubearbeitet von **P. Ramdohr.** Fünfte, erweiterte Auflage. Bd. 173. 141 S. mit 21 Abb. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1955. Preis: broschiert DM 3,60.

Auch für dieses Götschenbändchen ist schon nach 5 Jahren eine Neuauflage notwendig geworden. Die 5. Auflage ist erheblich erweitert und auch sonst noch verbessert und im Text umgestellt worden. Gegen 104 Seiten der 4. Auflage sind es jetzt 141 Seiten geworden. Der „Allgemeine Teil“ ist von $32\frac{1}{2}$ auf 34 Seiten, der Spezielle Teil von 62 auf 96 Seiten erweitert worden. Die Zahl der Abbildungen stieg von 11 auf 21. Merkwürdigerweise steht auf dem Titelblatt sowohl der 4. wie der 5. Auflage: 10 Figuren.

Diese Raumerweiterung war auch dringend nötig, um auch nur einigermaßen die Fülle des Materials anzudeuten, das diese Wissenschaft bearbeitet. Noch zu oft muß der Autor darauf hinweisen, daß er in diesem Buch nicht weiter auf interessante Fragen eingehen könne. Im speziellen Teil ist der Abschnitt über die magmatischen Gesteine

verhältnismäßig am geringsten erweitert, der über die Sedimente verdoppelt und der über die Metamorphite mehr als verdoppelt worden. Die beiden letztgenannten Abschnitte sind fast neu geschrieben worden. Die Brauchbarkeit des Büchleins ist dadurch erheblich gestiegen. Auf die optischen Verhältnisse der gesteinsbildenden Mineralien ist erfreulicherweise wenigstens etwas eingegangen worden. In der Tabelle der gesteinsbildenden Mineralien S. 18 fehlt die wichtigste Gruppe, die der Feldspate, bei den Silikaten, dafür steht Quarz, Tridymit, Cristobalit und Opal bei den Silikaten. Abb. 20 stimmt mit dem Text nicht überein. Im ganzen genommen machen die Verbesserungen, Erweiterungen und Umformungen die 5. Auflage des Büchleins zu einem recht brauchbaren Instrument für den Unterricht, und es ist zu erwarten, daß bald eine 6. Auflage nötig wird, die dann hoffentlich wieder ebensoviel Bogen umfaßt wie die erste, und die eine konsequentere und nicht so willkürliche Beigabe von Abbildungen wie bei der 5. Auflage ermöglicht.

Die drucktechnische Ausstattung des Bändchens ist gut.

F. Heide

Franz, H., *Feldbodenkunde*. XII u. 382 Seiten mit 54 Abb., 6 Taf. u. 41 Tab. Verlag von Georg Fromme u. Co., Wien und München 1960. Preis kartoniert DM 53,—, Halbleinen DM 55,—.

Der insbesondere als Eodenzoologe bekannte Autor hat es sich mit der Schaffung des vorliegenden Buches zur Aufgabe gemacht, die zu einer landwirtschaftlich richtigen Beurteilung des Bodens nötigen Kenntnisse zusammenzutragen und in leicht verständlicher Form darzustellen. Diesen eigentlichen Zweck des Buches, das damit eine gewisse Lücke im deutschsprachigen Schrifttum schließt, spürt man bereits bei der Betrachtung des Inhaltsverzeichnisses. Auf ein kurzes mineralogisch-petrographisches und ein ebensolches geologisches Kapitel, in denen der Leser lediglich gewisse Grundkenntnisse zur Orientierung im Gelände vermittelt bekommen soll, folgt ein längerer Abschnitt über die Vorgänge der Bodenbildung und Bodenentwicklung. Aber auch dieser dient lediglich als Grundlage zum Verständnis der späteren Kapitel und bringt gegenüber anderen bodenkundlichen Lehrbüchern wenig Neues. Erst in der darauf folgenden Übersicht über die Böden Mitteleuropas mit besonderer Berücksichtigung Österreichs ist der Hauptwert des Werkes zu erblicken. Der Autor lehnt sich — unter Hinzuziehung sehr vieler anderer Quellen — an die Einteilung Kubienas an. Dabei versteht er es, sie dem Leser insbesondere durch die Betrachtung der Böden Österreichs plastisch vorzuführen, wobei die gelungenen, wenn auch nicht allzu zahlreichen Farbtafeln wertvolle Hilfe leisten. Die Beschränkung auf die wichtigsten Bodentypen braucht dabei keineswegs als Mangel empfunden zu werden, da im Blickpunkt der Betrachtung doch meist die landwirtschaftliche Nutzbarkeit der einzelnen Böden

steht. Im abschließenden Kapitel über die Anwendung der Bodenkunde in der Bodenwirtschaft gibt der Autor denjenigen praktische Ratschläge, die sich schnell und sicher über den landwirtschaftlichen Wert eines Standortes orientieren wollen. Er legt in diesem Kapitel aber auch dar, welche Wechselwirkungen zwischen dem Boden und den auf und in ihm vorhandenen Lebewesen bestehen, und er zieht aus diesen Gegebenheiten die für den Ackerbau praktisch wichtigen Schlußfolgerungen.

Das Buch ist reich illustriert und mit zahlreichen Literaturangaben versehen, so daß der an Einzelheiten interessierte Leser mühelos Zugang zu entsprechenden weiteren Quellen findet. Es stellt deshalb trotz mancher Längen ein gutes Beispiel für ein Lehrbuch der landwirtschaftlich angewandten Bodenkunde dar, das insbesondere die in Österreich an diesen Problemen interessierten Leser nicht ohne Gewinn aus der Hand legen werden.

G. Schilling (Jena)

Volumenbeziehungen von wohlerhaltenen Australit=Knöpfen, =Linsen und =Kernen zu ihren primären Formen

Von **George Baker**, Melbourne, Australien

Mit 1 Abbildung im Text und Tafel XIV—XVI

Abstract

The volume, mass and surface curvature relationships of excellently preserved, well-developed australite buttons with attached complete flanges from Port Campbell, Victoria, have been determined and compared with the volumes and mass deduced for the primary extraterrestrial forms of tektite glass from which the buttons were derived. Before secondary modification by ablation and thin-film-melting during ultrasupersonic flight with aerodynamically stable orientation through the earth's atmosphere, the deduced primary shapes were either true spheres or nearly spherical forms having the shapes of oblate spheroids in which the polar axis was little short of the length of the equatorial diameter. Tertiary modification by subaerial erosion has been at a minimum in the buttons, lenses and cores under consideration, hence the secondary shapes, more especially the perfect, complete buttons, generated during high speed transit through the atmosphere from the primary shapes, are truly reflected by the virtually perfect state of these objects as found on the earth's surface in parts of the Port Campbell district of the Western District of Victoria.

Differences in the mass and volumes of the primary shapes compared with their secondary modifications — the buttons and their component parts (the lens-like cores and attached circumferential flanges), the separate lenses, the detached circumferential flanged, and the cores, have revealed that (a) the primary forms lost from 13 to 75 per cent of their volumes by ablation from forwardly directed surfaces during aerodynamic heating, and (b) they can lose a further 5 to 35 per cent of original volumes by the shedding of circumferential flanges from the equatorial regions of the secondary shape types — the flanged buttons — leaving residual cores and lenses. The flange glass represents the melt glass swept around to the posterior edges of the equatorial regions of the secondary shape types, and in most forms, can be much less than the amount of glass

completely lost by processes of ablation. Loss of the flange glass was due to fracture on impact with the earth, removal during diurnal temperature changes after landing, or partly shedding during the end stages of earthward flight.

Auszug

Volumina, Gewichte und Oberflächenkrümmung von ausgezeichnet erhaltenen Australit-Knöpfen mit anhaftenden vollständigen Ringwülsten von Port Campbell, Victoria, wurden bestimmt und mit den Volumina und Gewichten der primären außerirdischen Formen des Tektitglases verglichen, von denen die Knöpfe hergeleitet werden. Vor ihrer Veränderung durch Ablation und feinschichtiger Abschmelzung während des Fluges durch die Erdatmosphäre mit Überschallgeschwindigkeit bei aerodynamisch stabiler Orientierung waren die ursprünglichen Formen entweder reine Kugeln oder annähernd kugelige, abgeplattete Sphäroide, deren Polarachse wenig kürzer als der Äquatorialdurchmesser war. Tertiäre Veränderungen durch Erosion auf der Erdoberfläche waren bei den in Betracht gezogenen Knöpfen, Linsen und Kernen ganz gering, und daher geben die so ausgezeichnet erhaltenen Stücke, die in der Umgebung von Port Campbell im westlichen Victoria gefunden wurden, ein treues Bild der sekundären Formen, und ganz besonders der fehlerlosen vollständigen Knöpfe, die aus den primären Formen während des mit hoher Geschwindigkeit erfolgten Fluges durch die Atmosphäre entstanden sind.

Die Unterschiede im Gewicht und Volumen der primären Formen im Vergleich mit ihren sekundären Veränderungen haben gezeigt, daß a) die Primärformen 13 bis 75% ihrer Volumina durch Ablation von vorwärtsgerichteten Oberflächenteilen während der aerodynamischen Erhitzung verloren, und daß sie b) noch weiter 5 bis 35% des Originalvolumens durch Absplittern der umlaufenden Wülste von den äquatorialen Zonen der sekundären Formtypen — den Knöpfen mit Wulst — verlieren können, dabei Kerne und Linsen übriglassend. Das Wulstglas stellt die Glasmelze dar, die rund um den hinteren Rand der Äquatorialregion der sekundären Formtypen getrieben wurde. Es kann bei den meisten Formen an Menge viel geringer sein als die Glasmenge, die vollständig durch die Ablationsprozesse verloren wurde. Der Verlust des Wulstglases beruht auf dem Absplittern beim Aufschlag auf die Erde, Beseitigung durch Abspringen während der täglichen Temperaturschwankungen auf der Erdoberfläche oder z. T. durch Abstreifen während des Endstadiums des Fluges zur Erde.

Einleitung

Wegen ihres ausgezeichneten Erhaltungszustandes sind die 23 vollkommen entwickelten Australitknöpfe von dem Port Campbell-Konzen-

trationsgebiet im australischen Tektitstreufeld (Taf. XII—XIV) ideal für die Bestimmung ihrer Gewichte, Volumina und Krümmungsradien ihrer Vorder- und Hinterfläche. Da sie nur kleinste Glasverluste durch Erosion auf der Erdoberfläche erlitten haben, stellen sie eine relativ wahre Wiedergabe der Formen dar, die sie hatten, als sie auf der Erdoberfläche von einer außerirdischen Herkunftsstelle landeten. Verbunden mit ihnen liefern auch die Australitlinsen und -kerne, weiter vollständig abgetrennte Wülste und kleine, vollständige, diskusartige Formen nützliche Informationen, wenn man ihren ausgezeichneten Erhaltungszustand in Betracht zieht, während eine Gruppe von kleinen unvollständigen Knöpfen, bei denen Teile des Schmelzwulstes von unterschiedlicher Größe auf natürliche Weise abgetrennt worden waren, aber die im übrigen wohl erhalten sind, einbezogen wurden, um die Lücke zwischen den größeren, vollständigen Knöpfen und den kleinen, vollständigen, diskusartigen Formen überbrücken zu helfen. Für viele dieser Formen wurden das Gewicht und das Volumen der primären Formen, von denen sie herzu-leiten sind, berechnet, um die Anteile des durch Ablation verloren-gegangenen Glases und der Glasschmelze, die von den Staupunkten auf den Vorderflächen weggetrieben wurde, und die Tiefen, bis zu denen die Ablation auf der Stirnseite während der aerodynamisch stabilen Orientierung vordrang, so lange hohe Eintrittsgeschwindigkeiten vorherrschten, zu bestimmen.

Das Gewicht und das Volumen jedes Australits wurde so genau wie möglich bestimmt. Für die Wägungen wurde eine luftgedämpfte Analysenwaage und für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes destilliertes Wasser benutzt. Das Volumen der vollständigen Knöpfe und der anderen Formen wurde aus der Masse und der Dichte bestimmt ($V_B = M/D$).

Die Krümmungsradien der Rücken- (R_B) und der Brustfläche (R_F) wurden graphisch aus den genauen Grenzlinien der vergrößerten Silhouette der Probestücke bestimmt. Da die Rückenfläche der linsenartigen Körper Teile der Australite sind, die offensichtlich nicht veränderte Reste der Originalform darstellen, wurden die R_B -Werte zur Berechnung der Volumina (V_O) der Ausgangskugeln benutzt ($V_O = (R_B)^3$).

Die Volumina der linsenförmigen Kerne der vollkommen erhaltenen Knöpfe wurden nach der Formel $V_L = \pi/3 ((ON)^2 (3 R_B - ON) + (OM)^2 (3 R_F - OM))$ berechnet. In dieser Formel bedeuten ON und OM die Abstände zwischen den rück- und vorderseitigen Polen und dem Schnittpunkt der Polarachse mit der Querlinie KL (Abb. 1), oder

$$ON = \frac{De (2 R_F - De)}{2(R_F + R_B - De)} \quad \text{und}$$

$$OM = \frac{De (2 R_B - De)}{2(R_F + R_B - De)},$$

wo D_e = die Dicke, gemessen zwischen dem vorderen und rückseitigen Pol der Stücke ist (im Beispiel längs der Polarachse; $D_e = ON + OM$).

Das Volumen des Schmelzwulstes wurde aus der Differenz $V_F = V_B - V_L$ bestimmt, wo V_F = Volumen des Schmelzwulstes, V_B = Volumen des vollständigen Knopfes und V_L = Volumen des linsenförmigen Kernes ist. V_F stellt die Glasschmelze dar, die durch aerodynamische Erhitzung hervorgebracht wurde und die einen Schmelzwulst bei jedem vollständigen Knopf bildet.

Der durch die Ablation infolge der aerodynamischen Erhitzung bewirkte Volumenverlust (V_A) wurde aus der Differenz zwischen dem Volumen der Originalkugel ($V_O = V_A + V_L + V_F$) und dem Volumen des sekundär gebildeten Knopfes, $V_A = V_O - V_B$ oder $V_A = V_O - (V_L + V_F)$ berechnet. Bei den vollständig erhaltenen Knöpfen liegt er in den Grenzen zwischen 13 bis 75% der primären Kugel.

In Stücken, wie den linsenförmigen Australiten, von welchen nach der Umformung der Originalkugel zu Knöpfen der ringförmige Schmelzwulst entweder durch Abstreifen während des Fluges, durch Absplittern bei der Landung oder darauffolgende Erosion auf der Erdoberfläche verlorenging, ist das Gesamtvolumen (V_T) an Australitglas, das in diesem Übergangsstadium verlorenging, $V_T = (V_A + V_F)$. Dieser Verlust liegt in den Grenzen von 36 bis 98% der Originalkugel für Linsen von Port Campbell (Tab. 9). Er würde wahrscheinlich nicht sehr viel geringer sein, wenn die Originalformen abgeplattete Sphäroide mit geringen Unterschieden zwischen den Längen ihrer Polar- und Äquatorialachse gewesen wären. Der gesamte Volumenverlust bei der Bildung der größeren runden Kerne (V_C), wo $V_T = V_O - V_C$, liegt in den Grenzen von 61 bis 96% der Originalformen (Tab. 13), vorausgesetzt, daß die letztgenannten Kugeln waren.

Die Differenz in mm zwischen der Dicke der Knopfformen (D_e) und dem Durchmesser der abgeleiteten primären Kugel (D_o) stellt die Dicke des von dem Gebiet zwischen dem frontalen Pol der Originalkugel und dem Frontalpol der veränderten Knopfform entfernten Glases dar. Das ist das Gebiet, in dem der Staupunkt erscheint, und die Differenz zwischen den beiden Werten ist ein Maß für den Betrag der Ablation und Abschmelzung ($D_a = D_o - D_e$) am Staupunkt (vgl. Abb. 1).

Vollständige Knöpfe

Dies sind wohlerhaltene Stücke (Taf. XII—XIV), die alle über 1,9 und unter 10 g Gewicht haben. Die 23 für diese Untersuchung benutzten Stücke haben ein Gesamtgewicht von 121,823 g. Die meisten sind so vollständig erhalten, wie man es sich nur wünschen kann, einige wenige zeigen kleine Unvollkommenheiten. Die Gewichte, die Dichten und die Abmessungen dieser 23 vollkommenen knopfförmigen Exemplare sind in der Tab. 1 zusammengestellt, zugleich mit ihren Fundorten und einer kurzen Feststellung ihres Erhaltungszustandes.

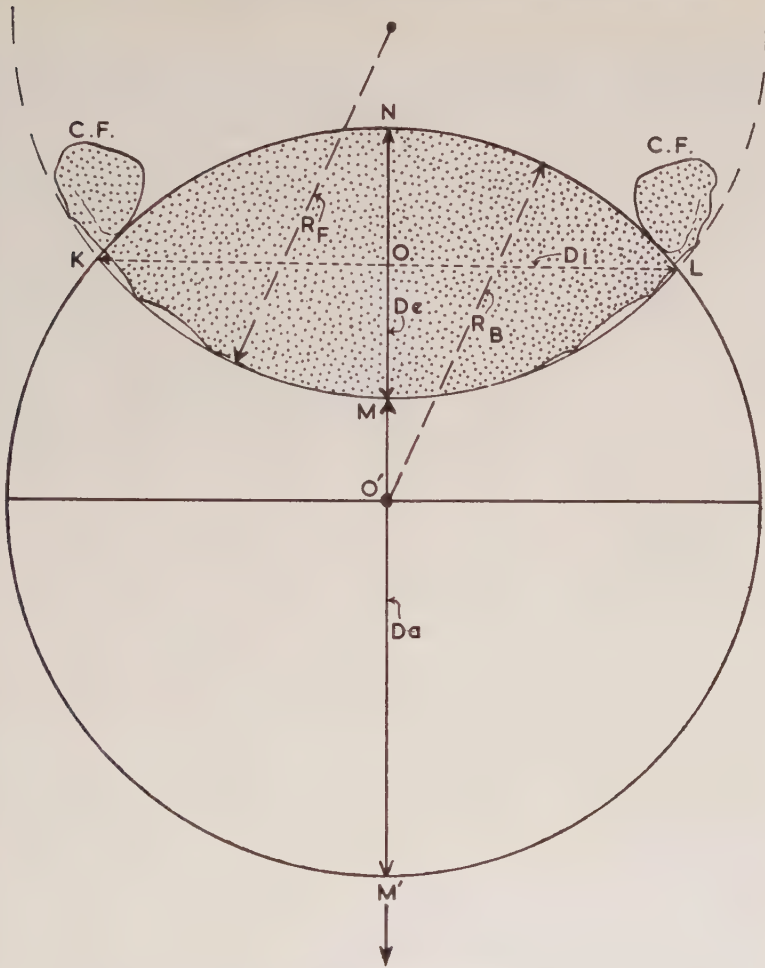


Abb. 1. Schematischer Schnitt durch eine Originalkugel und ihre Umwandlungsform (ein knopfförmiger Australit) zeigt die Terminologie, die hier bei der Bestimmung der Volumina verwendet wird. (Der Pfeil bei M' zeigt die Richtung der Bewegung einer Australitkugel bei aerodynamisch stabiler Orientierung und die der frontalen Ablation.)

KMLN = linsenförmiger Kern. C.F. = Schmelzwulst. D_a = Tiefe der Ablation (= MM') am Staupunkt. D_e = Dicke des Knopfes (= $ON + OM$). D_i = Durchmesser des linsenförmigen Kernes (Radikal- oder Querlinie = KL). M = Frontalpol (= Staupunkt) auf der vorderen Oberfläche des Knopfes. M' = Frontalpol (= Staupunkt) der Kugel. N = rückwärtiger Pol auf der hinteren Oberfläche (von Kugel und Knopf). O = Schnittpunkt der Radikallinie (KL) und der polaren Achse (NM). O' = Mittelpunkt der Kugel. R_B = Krümmungsradius der hinteren Oberfläche (für Kugel und Knopf). R_F = Krümmungsradius der vorderen Oberfläche des Knopfes. ON und OM = Abstände vom rückwärtigen Pol und vom Frontalpol bis zum Schnittpunkt der Radikallinie (KL) mit der polaren Achse.

Tab. 1. Gewichte, Dichtewerte und Abmessungen von 23 vollständigen knopfförmigen Australiten von Port Campbell (Nr. 1 bis 23)

Numer N	Numer der Tafel	Gewicht (g)	Spezifisches Gewicht ($\text{TH}_2\text{O} = 18,5^\circ \text{C}$)	Durchmesser über alles (mm)	Dicke (mm)	Breite des Schmelz- wulstes (mm)	Fundort	Erhal- tungs- zustand
1	XII, 1	9,342	2,373	25	15	3,5	Cliff edge, $2\frac{3}{4}$ m. E. S. E. of Township	P _{tc}
2	XIV, 16	7,992	2,412	26	13	4,5	Cliff edge, $2\frac{3}{4}$ m. E. S. E. of Township	C _r tc
3	XIV, 19	7,213	2,428	24	12,5	3,5	Cliff edge, 6 m. E. S. E. of Township	P
4	XIV, 17	7,159	2,391	24,5	12	4	Cliff edge, $2\frac{3}{4}$ m. E. S. E. of Township	P
5	XIV, 18	6,225	2,390	23,5	10,5	3	Cliff edge, $2\frac{3}{4}$ m. E. S. E. of Township	P
6	XII, 3	5,987	2,397	24	11	4	Cliff edge, $2\frac{1}{4}$ m. S. E. of Township.	S _C
7	XIV, 22	5,746	2,408	22,5	11,5	4	Deep gully, $5\frac{3}{4}$ m. E. S. E. of Township	P
8	XIV, 20	5,637	2,405	23,5	10,5	3,5	Cliff edge, $3\frac{1}{2}$ m. E. S. E. of Township	P _{tc}
9	XIV, 21	5,598	2,377	22,5	11	3	Small gully, $2\frac{1}{2}$ m. E. S. E. of Township	P
10	XII, 2	5,480	2,425	24	10	3,5	Old road, $\frac{3}{4}$ m. E. of Township	P
11	XIV, 24	5,337	2,389	22	11	3,5	Cliff edge, $1\frac{1}{2}$ m. E. S. E. of Township	P
12	XIII, 7	5,229	2,414	23,5	10	4	Cliff edge, $2\frac{3}{4}$ m. E. S. E. of Township	P
13	XIV, 23	5,106	2,427	22	10,5	3,5	Old road, $4\frac{1}{2}$ m. E. S. E. of Township	P

15	XIII, 11	4,827	2,402	22	10,5	3,5	Township Gully, 5¼ m. E. S. E. of Town- ship	F _G
16	XII, 5	4,803	2,394	21	11	3,5	Old road, ¾ m. E. of Township	P
17	XIII, 8	4,740	2,395	22,5	10,5	4,5	Borrow pit, 3½ m. E. S. E. of Township	P
18	XII, 6	4,511	2,395	22	9,5	3,5	Cliff edge, 3¼ m. E. S. E. of Township	P
19	XIII, 14	4,138	2,429	22	10	4	Cliff edge, 5½ m. E. S. E. of Township	F _G
20	XIII, 12	3,866	2,407	21,5	9	4	Small gully, 3¾ m. E. S. E. of Township	F _G
21	XII, 4	3,833	2,404	22	8,5	4	Old road, 4¼ m. E. of Town- ship	P _F
22	XIII, 15	2,100	2,389	17	7	3	Cliff edge, 3 m. W. S. W. of Township	F _G
23	XIII, 13	1,916	2,389	16,5	7	3,5	Old road, 3½ m. E. S. E. of Township	F _G
	Bereich	1,916 bis 9,342	2,373 bis 2,429	16,5 bis 26	7 bis 15	3 bis 4,5		
	Mittel	5,297	2,402	22,5	10,5	3,5		

Erläuterung: Der Durchmesser über alles schließt die Weite des Schmelzwulstes ein, die über seine hintere Oberfläche gemessen wurde. Fundortsbezeichnung wie „Cliff edge“ beziehen sich auf entblößte Zonen an den Kanten des marinen Kliffs, das in miozänen Kalkstein geschnitten ist. Die Lokalität „Borrow pit“ liegt nahe der Großen Ozeanstraße. Die kleinen Schluchten, in denen einige Exemplare gefunden wurden, waren zur Zeit des Fundes trocken und hatten eine Tiefe von 3 bis 20 Fuß. — In der Spalte mit dem Kopf „Erhaltungszustand“ bedeutet: P = so vollkommen als möglich; C_F = zusammengebrochene Vorderfläche, dadurch entstanden, daß infolge der Ablation ein innerer Hohlraum angeschnitten wurde; S_C = kleine Krater auf der Vorderfläche; F_G = winzige Absplitterungen vom Schmelzwulst durch geringe Erosion; P_F = genarbte Vorderfläche infolge leichter Lösungssätzung; te = feiner Sprung.

Tab. 1 zeigt, daß der schwerste Knopf annähernd fünfmal schwerer als der leichteste ist. Das spezifische Gewicht von Nr. 15 (Tab. 1) wurde mit einem Volumenometer gemessen, das einen Wert von 2,4015 ergab gegen 2,4019, bestimmt mit der Analysenwaage.

Von Silhouetten, die mit einer $5\frac{1}{2}$ fachen Vergrößerung hergestellt wurden (vgl. Baker, 1955), wurden die Krümmungsradien der Vorder- (R_F) und der Rückenfläche (R_B) der Knöpfe graphisch erhalten. Dies ermöglichte es, die Größe der Teile zu bestimmen, die die Radikal- oder Querlinie (KL in Abb. 1) auf der Dickenlinie (NM in Abb. 1) abschneidet. Diese Abschnitte geben die relativen Entfernungen (OM und ON, Abb. 1) zwischen den vorderen Polen (M) und den hinteren Polen (N) in bezug auf die Zentren der Äquatorialebenen der linsenförmigen Zentralteile der Knöpfe, die diese Durchmesser (KL, Abb. 1) enthält, wieder und sind bei der Berechnung der Volumina des Australitglases, das auf jeder Seite der Querlinie des linsenförmigen Teils zurückblieb, nachdem die Ablation und das Schmelzen zu Ende gekommen war, benutzt worden. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in der Tab. 2 wiedergegeben, denen noch Angaben über Fließwülste auf der Brustseite der Knöpfe beigelegt sind.

Aus der Tab. 2 ist zu ersehen, daß die R_F -Werte im allgemeinen größer als die R_B -Werte sind. Die einzigen Ausnahmen sind die Stücke Nr. 5 und 6, bei denen R_B und R_F annähernd gleich groß sind. Ein weiteres Ergebnis ist, daß die ON-Werte größer als die OM-Werte (mit Ausnahme von Nr. 5) sind, so daß in dem linsenförmigen Kern der Knöpfe gewöhnlich mehr Glas hinter der Querlinie KL angehäuft ist. Nur bei Nr. 5 und 6, wo R_B und R_F nahezu gleich groß sind, sind die Krümmungsbögen der beiden Oberflächenteile von ähnlichem Charakter, aber entgegengesetztem Krümmungssinn und mit vergleichbaren OM- und ON-Werten in jedem Stück. Die beiden Knöpfe haben infolgedessen Kernpartien von der Form beinahe vollkommener bilateral-symmetrischer, bikonvexer Linsen. Bei extremen Beispielen hat der rückwärtige Pol (N) gerade eine über zweimal so große Entfernung von der Querlinie als der vordere Pol (Nr. 1 und 23) oder gerade eine unter zweimal so große (Nr. 10, 11 und 16). Die R_F -Werte übersteigen niemals um mehr als 4 mm die R_B -Werte, und die Zentralkerne der Knöpfe stehen fast alle bilateral-symmetrischen Linsen sehr nahe. Alle Stücke zeigen Radial-symmetrie. Der größte R_B -Wert ist angenähert zweimal so groß wie der kleinste.

Die ursprünglichen Durchmesser der Originalkugeln sind der Vollständigkeit halber in der Tab. 2 mit angeführt ($D_0 = 2 R_B$). Der Größenbereich zeigt, daß die größeren Kugeln in dieser Gruppe gerade über zweimal so groß wie die kleinsten sind. Die mittlere Größe der Originalkugeln ist 20 mm. Die graphisch bestimmten Dickenwerte ($D_e = OM + ON$) in Tab. 2 sind nur ein wenig größer als die abgerundeten Dickenwerte der Tab. 1, deren Messungen im Hinblick auf die angewandte Methode nur angenäherte Werte lieferten.

Tab. 2. Krümmungsradien, Teilabschnitte und Natur der Fließwülste von 23 knopfförmigen Australiten von Port Campbell (Nr. 1—23)

Nr. ¹⁾	R _B (mm)	R _F (mm)	OM (mm)	ON (mm)	OM + ON (= De) (mm)	Natur der Fließwülste auf der Brustseite	Durchmesser der ursprüng- lichen Kugel
1	10,26	13,57	4,75	10,18	14,93	C.	20,5
2	12,07	13,60	5,70	7,48	13,18	S. C.	24,1
3	9,48	11,84	4,94	7,58	12,52	S. C.	18,9
4	11,21	12,83	5,27	7,01	12,28	S. A.	22,4
5	13,55	13,17	5,42	5,17	10,59	S. A.	27,1
6	12,34	12,31	5,62	5,75	11,37	C.	24,7
7	8,88	11,33	4,23	7,36	11,59	C.	17,8
8	11,99	13,69	4,59	5,74	10,33	S. C.	24,0
9	10,50	12,46	4,66	6,44	11,10	S. A.	21,0
10	9,23	13,37	3,43	6,74	10,17	C.	18,5
11	8,84	11,81	3,74	7,14	10,88	C.	17,8
12	10,88	13,12	4,30	5,94	10,24	S. A.	21,8
13	9,63	12,50	3,93	6,42	10,35	C.	18,3
14	10,01	12,03	4,31	6,01	10,32	S. A.	20,0
15	10,61	12,44	5,14	5,64	10,78	S. A.	21,2
16	8,35	10,94	3,76	7,41	11,17	C.	16,7
17	8,73	10,72	4,07	6,36	10,43	C.	17,5
18	11,82	12,52	4,27	5,25	9,52	S. C.	23,6
19	9,10	10,93	4,17	6,12	10,29	S. A.	18,2
20	10,93	11,61	4,27	4,70	8,97	S. A.	21,9
21	10,62	12,71	3,58	4,82	8,40	S. A.	21,2
22	6,55	8,48	2,61	4,54	7,15	S. C.	13,1
23	6,39	10,25	2,10	4,79	6,89	S. A.	12,7
Be- reich	6,39	8,48	2,10	4,54	6,89		12,7
	bis 13,55	bis 13,69	bis 5,70	bis 10,18	bis 14,93		bis 27,1
Mittel	10,10	12,10	4,30	6,29	10,66		20,1

Erläuterung: R_B = Krümmungsradius der hinteren Oberfläche
R_F = desgleichen der vorderen Oberfläche
OM und ON = Abschnitte der Grundlinie auf der Dickenlinie
C. = konzentrische Fließwülste
S. C. = spirale Fließwülste im Uhrzeigersinn
S. A. = desgleichen entgegen dem Uhrzeigersinn

¹⁾ Die Nummern in der ersten Spalte der Tabellen 2—6 entsprechen den gleichen Fundstücken wie in Tab. 1.

Die berechneten Volumina der Knöpfe (V_B), ihrer linsenförmigen Kerne (V_L), ihrer Schmelzwülste (V_F) und der primären Kugeln (V_O), von denen die Knöpfe durch aerodynamische Erhitzung, die zu Ablation

und Schmelzung führte, herzuleiten sind, sind in Tab. 3 zusammengestellt, zugleich mit dem Volumenverlust durch Ablation (V_A) und dem totalen Volumenverlust (V_T) der Originalkugeln, den sie erlitten, wenn das Glas des Schmelzwulstes während des Fluges abgestreift oder später abgetrennt wurde und so eine Linse auf der Erdoberfläche zurückließ.

Die Tab. 3 zeigt, daß die Originalkugel mit dem größten Volumen (Nr. 5) ungefähr zehnmal so groß ist wie die mit dem kleinsten Volumen. Sie weist den größten Betrag der Ablation auf, und die Glasschmelze, die den peripheren Glaswulst lieferte, war der des Mittels der ganzen Gruppe äquivalent. Der größte Schmelzwulst (Nr. 10, Tab. 3) war an einem knopfförmigen Australit entwickelt, der von einer Originalkugel mit einem Durchmesser geringer als dem mittleren der hier betrachteten Gruppe herrührte (vgl. Tab. 2). Der größte Knopf der Gruppe hatte angenähert das fünffache Volumen des kleinsten, aber das Volumen seines Schmelzwulstes ist nur das dreifache von dem des kleinsten Knopfes, und das Volumen seines linsenförmigen Kerns ist angenähert sechsmal größer. Eine Betrachtung der Tab. 3 zeigt eine Anzahl von Abweichungen innerhalb der oben angeführten Grundzüge. Obwohl diese Knöpfe sich im allgemeinen gleichartig verhalten, reagierten doch nicht zwei Knöpfe in genau der gleichen Art und Weise. Originalkugeln in einem Volumenbereich von gerade über 1 bis fast $10\frac{1}{2}$ cm³ zeigen entsprechend verschiedene Beträge der Ablation und Abschmelzung, doch nicht in einer zu ihrer Originalgröße gesetzmäßigen Weise. Es scheint, daß dies eine Folge der verschiedenen Originalformen ist, die einen leicht verschiedenen Eintrittswinkel in die Erdatmosphäre hatten.

Die prozentualen Verluste wurden berechnet für: a) Glasverluste der Originalkugel durch die Prozesse der Ablation, b) Glasverluste von den modifizierten Formen (dem Knopf), wenn das Schmelzwulstglas abgestreift wurde, und c) für die vereinten Wirkungen dieser beiden Prozesse. Die Ergebnisse sind in der Tab. 4 zusammengestellt.

Der größte Verlust durch Beseitigung des Schmelzwulstes (Nr. 10) ist angenähert siebenmal größer als der geringste prozentuale Verlust (Nr. 6). Nr. 10 ist ein mittelgroßer Knopf. Ein vergleichsweise ebenso hoher Verlust ergäbe die Beseitigung des Schmelzwulstes von einem der kleinsten Probestücke (Nr. 22). Im Mittel ist der prozentuale Volumenverlust durch Ablation fast dreimal so groß als der durch Schmelzung. Der Verlust des Schmelzwulstes ist dabei äquivalent dem Verlust von geschmolzenem Glas, das an dem Knopfrand wieder erstarrte und später beseitigt wurde. Der Größenbereich des Verhältnisses Ablation zu Schmelzung für die Gruppe der 23 Knöpfe erstreckt sich von fast 15 : 1 bis zu annähernd 1 : 0,6. Den größten Verlust durch Ablation allein zeigt Nr. 5, fast ähnlich hohe Verluste durch den gleichen Prozeß wurden bei Probestücken von ursprünglich nur etwa der halben Größe gefunden (vgl. Nr. 18 und 20, Tab. 3 und 4). Die geringsten Ablationsverluste wurden an Nr. 1

Tab. 3. Berechnete Volumina der Knöpfe und der Originalkugeln für 23 vollständige knopfförmige Australite von Port Campbell (Nr. 1 bis 23)

Nr.	V _B (cm ³)	V _L (cm ³)	V _F (cm ³)	V _O (cm ³)	V _A (cm ³)	V _T (cm ³)	Da (mm)
1	3,937	3,083	0,854	4,523	0,586	1,440	5,6
2	3,313	2,863	0,450	7,372	4,059	4,509	11,0
3	2,971	2,103	0,868	3,992	1,021	1,889	7,2
4	2,994	2,336	0,658	5,898	2,904	3,562	10,1
5	2,605	2,042	0,563	10,422	7,817	8,380	16,5
6	2,498	2,120	0,378	7,770	5,272	5,650	13,3
7	2,386	1,653	0,733	2,936	0,550	1,283	6,2
8	2,344	1,852	0,492	7,222	4,878	5,370	13,7
9	2,355	1,833	0,522	4,851	2,496	3,018	9,9
10	2,260	1,239	1,021	2,891	0,631	1,652	8,3
11	2,234	1,502	0,732	2,890	0,656	1,388	6,8
12	2,166	1,637	0,529	5,395	3,229	3,758	11,5
13	2,104	1,514	0,590	3,741	1,637	2,227	8,9
14	2,097	1,547	0,550	4,201	2,104	2,654	8,0
15	2,010	1,759	0,251	5,006	2,996	3,247	10,4
16	2,006	1,445	0,561	2,439	0,433	0,994	5,5
17	1,979	1,329	0,650	2,786	0,807	1,457	7,0
18	1,884	1,509	0,375	6,916	5,032	5,407	14,0
19	1,704	1,353	0,351	3,158	1,454	1,805	7,9
20	1,606	1,233	0,373	5,471	3,865	4,238	12,9
21	1,594	1,120	0,474	5,018	3,424	3,898	12,8
22	0,879	0,488	0,391	1,177	0,298	0,689	6,0
23	0,802	0,523	0,279	1,093	0,291	0,570	5,9
Bereich	0,802	0,488	0,251	1,093	0,291	0,570	5,5
bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis
	3,937	3,083	1,021	10,422	7,817	8,380	16,5
Mittel	2,210	1,651	0,550	4,659	2,453	3,003	9,5

Erläuterung: V_B = Vol. des vollständigen Knopfes (= V_L + V_F)

V_L = Vol. des linsenförmigen Teils des vollständigen Knopfes
(= V_B — V_F)

V_F = Vol. des kreisförmigen Schmelzwulstes (= V_B — V_L)

V_O = Vol. der Originalkugel (= V_B + V_A)

V_A = Ablationsvolumen (= V_O — V_B)

V_T = Vol. durch Ablation und Schmelzung verloren, geschmolzenes Glas = Schmelzwulstglas, wenn der Schmelzwulst verlorenging (= V_A + V_F)

Da = Tiefe der Ablation (= D_O — D_e)

und 16 festgestellt. Nr. 1 war ursprünglich eine mittelgroße Kugel, Nr. 16 war nur etwa halb so groß.

Der prozentuale Gesamtverlust durch Ablation und Beseitigung des Schmelzwulstes wäre bei dem größten Verlust (Nr. 5) 2½ mal so groß

Tab. 4. Prozentuale Verluste durch Ablation, desgl. wenn die Schmelzwülste von der Knopfform beseitigt würden, und prozentualer Gesamtverlust aus beiden Prozessen, für 23 vollständige Australitknöpfe von Port Campbell (Nr. 1—23)

Nr.	Prozentual- verlust durch Ablation ($V_A/V_O \times 100$) (%)	Prozentual- verlust durch Beseitigung des Schmelz- wulstes ($V_F/V_O \times 100$) (%)	Gesamter Prozen- tualverlust, durch den eine Linse übrig- bleibt ($(V_O - V_L)/V_O$ $\times 100$; i. e. = $V_A + V_F$) (%)
1	12,95	18,88	31,83
2	55,06	6,10	61,16
3	25,58	21,74	47,32
4	49,23	11,16	60,39
5	75,10	5,40	80,50
6	67,73	4,99	72,72
7	18,74	25,00	43,74
8	67,55	6,81	74,36
9	51,45	10,76	62,21
10	21,83	35,32	57,14
11	22,70	25,33	48,03
12	59,85	9,81	69,66
13	43,76	15,77	59,53
14	50,09	13,09	63,18
15	59,85	5,01	64,86
16	17,75	23,00	40,79
17	28,97	23,33	52,29
18	72,76	5,42	78,18
19	46,05	11,11	57,16
20	70,64	6,82	77,46
21	68,23	9,45	77,68
22	25,32	33,22	58,54
23	26,62	25,53	52,15
Bereich	12,95 bis 75,10	4,99 bis 35,32	31,83 bis 80,50
Mittel	44,86	15,32	60,70

wie im Falle des kleinsten Verlustes (Nr. 1), wenn die Schmelzwülste beseitigt worden wären. Hohe prozentuale Verluste kommen eher bei den größeren Ausgangsformen als bei denen von nur der halben Originalgröße vor. Die kleinsten sowohl wie einige der größten Individuen können über die Hälfte ihres Originalvolumens verlieren. Diejenigen, die gerade weniger als die Hälfte verlieren (Nr. 1, 3, 7, 11 und 16) hatten

Tab. 5. Verhältnisse der Volumen (Nr. 1 bis 23)

Nr.	V_O/V_B	V_O/V_L	V_O/V_F	V_O/V_A	V_O/V_T	V_A/V_F	V_L/V_F	V_T/V_A
1	1,15	1,47	5,30	7,72	3,14	0,69	3,61	2,46
2	2,23	2,57	16,38	1,26	1,63	9,02	6,36	1,11
3	1,34	1,90	4,60	3,91	2,17	1,18	2,42	1,89
4	1,97	2,52	8,91	2,03	1,66	4,41	3,55	1,23
5	4,00	5,10	18,51	1,33	1,24	13,88	3,63	1,07
6	3,11	3,67	20,56	1,47	1,37	13,95	5,61	1,07
7	1,23	1,78	4,00	5,34	2,29	0,75	2,25	2,33
8	3,08	3,90	14,68	1,48	1,34	9,91	3,76	1,10
9	2,06	2,65	9,29	1,94	1,61	4,78	3,51	1,21
10	1,28	2,33	2,83	4,58	1,75	0,62	1,21	2,62
11	1,29	1,92	3,95	4,41	2,08	0,90	2,05	2,12
12	2,49	3,30	10,20	1,67	1,43	6,10	3,09	1,16
13	1,78	2,47	6,34	2,28	1,68	2,77	2,57	1,36
14	2,00	2,72	7,64	2,00	1,58	3,83	2,81	1,26
15	2,49	2,85	19,94	1,67	1,54	11,94	7,01	1,08
16	1,22	1,69	4,35	5,63	2,45	0,77	2,58	2,30
17	1,41	2,09	4,29	3,45	1,91	1,24	2,04	1,81
18	3,67	4,58	18,44	1,37	1,28	13,42	4,02	1,07
19	1,85	2,33	9,00	2,17	1,75	4,14	3,85	1,24
20	3,41	4,44	14,67	1,42	1,29	10,36	3,31	1,09
21	3,15	4,48	10,59	1,47	1,29	7,22	2,36	1,14
22	1,34	2,41	3,01	3,95	1,71	0,76	1,25	2,31
23	1,36	2,09	3,92	3,76	1,92	1,04	1,87	1,96
Be- reich	1,15	1,47	2,83	1,26	1,24	0,62	1,25	1,07
	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis
	4,00	5,10	20,56	7,72	3,14	13,95	7,01	2,62
Mittel	2,13	2,83	9,62	2,89	1,74	5,38	3,25	1,57

Erläuterung: V_O = Volumen der Originalkugel

V_B = Volumen des vollständigen Knopfes

V_L = Volumen des linsenförmigen Kernes

V_F = Volumen des Schmelzwulstes (= dem Volumen des erhaltenen geschmolzenen Glases)

V_A = Volumen des durch Ablation verlorenen Glases

V_T = Volumen des durch Ablation und durch Beseitigung des Schmelzwulstes verlorenen Glases, falls eine solche stattgefunden hat

Die Verhältnisse $V_T/V_F = V_A/V_F + 1$, $V_B/V_F = V_L/V_F + 1$.

alle mittelgroße Originalformen im Bereich von 2,439 bis 4,523 cm³. Diese Beobachtungen zeigen wiederum, daß kein regelmäßiges Fortschreiten der Reaktion von verschiedenen großen Originalkugeln von Tektitglas bei den Prozessen der Ablation und der Abschmelzung während der aerodynamischen Erhitzung festzustellen ist.

Zum Zwecke einer weiteren Gegenüberstellung wurden die Beziehungen der verschiedenen in Tab. 3 zusammengestellten Volumina berechnet und in Tab. 5 wiedergegeben.

Aus dem Verhältnis V_O/V_B (Tab. 5) ist zu entnehmen, daß das Volumen der Originalkugeln in dem Bereich von gerade über ein- bis viermal des Volumens der Australitknöpfe, die aus den Kugeln hervorgegangen sind, liegt, während das Verhältnis V_O/V_L (Tab. 5) zeigt, daß das Volumen der Originalkugeln das $1\frac{1}{2}$ - bis 5 fache der Linsen ist, nach der Ablation und nach Beseitigung des Schmelzwulstes.

Nach dem Verhältnis V_O/V_F (Tab. 5) hatten die Originalkugeln ursprünglich das 3- bis etwas mehr als das $20\frac{1}{2}$ fache Volumen der kreisförmigen Schmelzwülste, die an den Australitknöpfen noch erhalten sind. Diese Gruppe kann in drei Untergruppen zerlegt werden, in denen das Verhältnis V_O/V_F in die Bereiche: 1. 2,83 bis 5,30 (= 39% der Gesamtmenge), 2. 6,34 bis 10,59 (= 30,5%) und 3. 14,67 bis 20,56 (= 30,5%) fällt. Eine ähnliche dreifache Aufteilung kann für die meisten der übrigen Verhältnisse durchgeführt werden. Diese drei Untergruppen des Verhältnisses V_O/V_F legen es nahe, eine mehr als einmalige Phase der Schmelzwulstbildung in Betracht zu ziehen. Früher gebildete Schmelzwülste würden vollständig während des Fluges verlorengehen, entweder durch Abbrechen eines aerodynamisch instabilen Ringes in der Turbulenzzone hinter dem Knopf, oder noch nicht erstarrtes Schmelzwulstglas würde abgerissen und in feine Tröpfchen zerspritzt. Dies hätte vor der endgültigen Erstarrung zu geschehen, die zur Erhaltung der vollständigen Schmelzwülste führte, wie sie bei den vollkommen ausgebildeten Knöpfen gefunden werden. Auf Grund dieser Annahme wäre bei der Untergruppe 1 wahrscheinlich nicht mehr als ein Schmelzwulst gebildet worden, bei der Untergruppe 2 wahrscheinlich zwei Schmelzwülste in verschiedenen Bildungsstadien, und bei der Untergruppe 3 drei oder mehr. Wenn dies zutrifft, dann können die berechneten hohen Volumenverluste durch Ablation (vgl. Nr. 2, 5, 6, 8, 12, 15, 18, 20 und 21, Tab. 4) nicht als Verdampfungsverluste allein angesehen werden. Das Verhältnis V_T/V_A (Tab. 5) zeigt, daß der Gesamtvolumenverlust durch alle Prozesse ein wenig über 1- bis $2\frac{1}{2}$ mal so groß war wie der durch Ablation allein.

Wenn bei der Bildung von einem Australitknopf nur ein Schmelzwulst von der Originalkugel gebildet wurde, dann gibt das Verhältnis V_A/V_F die Beziehung zwischen den Anteilen des Glases wieder, die verdampft wurden, und den Anteilen, die geschmolzen und wieder in Form von Schmelzwülsten der linsenartigen Kerne erstarrten. Diese Verhältnisse zeigen, daß 1. die Wirkung der Ablation unter der des Schmelzprozesses liegen kann (22% der Werte in Tab. 5 liegen unter der Einheit), 2. wenige Probestücke (13%) in angenähert gleichem Ausmaße durch Ablation und Schmelzung angegriffen wurden, und daß 3. bei den meisten Stücken (65%) die Ablation die Abschmelzung um das $1\frac{1}{4}$ - bis 14 fache übertrifft.

Gemäß dem Verhältnis V_O/V_A (Tab. 5) übertreffen die Volumina der Originalkugeln die Volumina der durch Ablation verlorengegangenen Teile um das $1\frac{1}{4}$ - bis $7\frac{1}{2}$ fache. Daraus ist zu schließen, daß die Ablation fast die Hälfte des Glases einiger Originalkugeln beseitigte, mehr oder weniger unabhängig von ihrer anfänglichen Größe. Der geringste durch Ablation beseitigte Materialbetrag wurde indessen nicht notwendigerweise entweder an der kleinsten oder der größten Originalkugel festgestellt, denn das wenigste Material wurde von der Originalkugel (Nr. 1, Tab. 5) beseitigt, die ein berechnetes Volumen von angenähert dem $2\frac{1}{2}$ fachen von dem der kleinsten und nicht ganz der Hälfte der größten hatte.

Die Volumina der linsenartigen Kerne betragen das $1\frac{1}{4}$ - bis 7 fache der Volumina der Schmelzwülste, die bei vollkommen ausgebildeten Knöpfen mit ihnen verbunden sind (vgl. das Verhältnis V_L/V_F in Tab. 5). Dieser Größenbereich gibt den Aufbau von Schmelzwülsten größerer oder geringerer Dimension in einer Art und Weise wieder, die nicht ganz im Einklang mit der Größe der Originalkugel oder mit der Größe der übrigbleibenden linsenartigen Kerne steht. Mit anderen Worten, einige größere Formen können engere und dünnere Schmelzwülste haben relativ zu der Größe der mit ihnen verbundenen linsenartigen Kerne. Andere dagegen haben breitere und dickere Schmelzwülste (der Schmelzwulst mit dem größten Volumen [Nr. 10, Tab. 3] ist viermal so groß wie der mit dem kleinsten Volumen [Nr. 15, Tab. 3]). Die Haupttendenz ist indessen die, daß die kleineren Knöpfe die größeren Schmelzwülste relativ zu den mit ihnen verbundenen linsenartigen Kernen haben. Dies kommt deutlicher noch bei den kleineren Knöpfen, die in den Tab. 15 und 16 zusammengestellt sind und die kleiner als die kleinsten der Tab. 1 sind, zum Ausdruck. Ihr Ende findet diese Tendenz in der Bildung von flachen, runden Disken (vgl. Tab. 17). Einige von diesen bestehen fast zu 100% aus Schmelzwulstglas mit kleinem oder fast keinem zentralen Kern. Während der Endphase des atmosphärischen Fluges waren diese Formen nichts anderes als „fliegende Schmelzwülste“.

Die Volumina der Originalkugeln betragen nur das $1\frac{1}{4}$ - bis wenig über 3 fache des gesamten Volumenverlustes, der sich ergibt, wenn man das Volumen des abgesplitterten Schmelzwulstes zu dem durch Ablation von dem Originalkörper verlorenen Glases hinzurechnet (V_O/V_T , Tab. 5). Dies spiegelt sich auch in den prozentualen Verlusten wider, die in Tab. 4 zusammengestellt sind. Es ist so zu ersehen, daß die Originalkugeln des Tektitglases, aus denen die knopfförmigen Australite entstanden sind, von $\frac{1}{8}$ bis zu $\frac{3}{4}$ ihres Volumens durch den Prozeß der Ablation verloren haben und daß sie einen weiteren Verlust von $\frac{1}{20}$ bis $\frac{7}{20}$ ihres Volumens durch das Absplittern des Schmelzwulstes erleiden können, wodurch der linsenförmige Restkörper entsteht. Zusammen ergeben die beiden Prozesse einen Gesamtvolumenverlust von angenähert $\frac{1}{3}$.

bis $\frac{4}{5}$ während der Verwandlung der Originalkugeln über die Australitknöpfe in die linsenförmigen Australite.

Die Gewichtsverluste gehen den Volumenverlusten parallel, obwohl diese in unterschiedlichem Maße durch Veränderungen des spezifischen Gewichtes in den verschiedenen Stadien der Ablation infolge chemischer Inhomogenitäten beeinflusst wurden (vgl. Baker, 1961 a). Weiterhin konnte das Herauskommen an die Oberfläche von kieselsäure-reicheren inneren Teilen während der verschiedenen Stadien der Ablation erhebliche Unterschiede in der Viskosität der Glasschmelze bedingen. Dadurch änderte sich die Ablationswärme und brachte Verschiedenheiten in der Ablationstiefe (Da) hervor. So konnten Massenverluste bei einigen Formen geringer sein als bei anderen von gleicher oder geringerer ursprünglicher Größe.

Die berechneten Gewichte der Originalkugeln und die durch Ablation bei der aerodynamischen Erhitzung bedingten Gewichtsverluste der einzelnen Stücke sind in der Tab. 6 zusammengestellt, zum Vergleich mit den Volumenverlusten, die bei der Bildung von vollständigen knopfförmigen Australiten aus den Originalkugeln des Tektitglases entstehen.

Der größte Gewichts- und Volumenverlust ist angenähert das 27 fache des geringsten für Formen (Nr. 5 und 23, Tab. 6), die ähnliche Werte für das spezifische Gewicht haben (vgl. Tab. 1), aber bei denen die schwerste Originalkugel etwas über $9\frac{1}{2}$ mal soviel wog als wie die leichteste.

Das gesamte berechnete Originalgewicht für die 23 Kugeln ist 257,259 g, während das Gesamtgewicht der 23 vollständigen Knöpfe 121,823 g ist. Der totale Gewichtsverlust durch Ablation ist daher 135,437 g, was 52,7% Gewichtsverlust durch Verdampfung während der aerodynamischen Erhitzung bedeutet.

Die Gewichte der noch an den vollständigen Knöpfen erhaltenen Schmelzwülste sind nicht berechnet worden, aber sie würden von derselben Größenordnung sein, wie die vollständig abgetrennten Schmelzwülste von ähnlichem Durchmesser und ähnlicher Dicke, die in Tab. 14 zusammengestellt sind. In Tab. 7 sind jedoch die Gewichte von zwei Schmelzwülsten wiedergegeben, die von zweien der vollständigen Knöpfen abgetrennt wurden, zusammen mit anderen Messungen und Berechnungen zum Vergleich mit den Gewichten der linsenartigen Kerne, von denen sie abgetrennt wurden.

Die für die Schmelzwülste und die linsenförmigen Kerne der Knöpfe Nr. 22 und 23 bestimmten Volumina und infolgedessen die absoluten und prozentualen Volumenverluste durch Ablation und Absplittern des Schmelzwulstes weichen etwas von den berechneten Werten der Tab. 3 und 4 ab, wegen des unvollkommenen künstlichen Abtrennens des Schmelzwulstes. Die Schwierigkeit liegt dabei in der Erzeugung von sauberen Bruchflächen. Der gewöhnliche Effekt beim Abtrennen ist, daß etwas von dem Glas in der „seat“-Region (vgl. Baker, 1959) am linsenförmigen Kern hängen bleibt, und ein anderer Teil mit dem Schmelzwulst abbricht.

Tab. 6. Berechnete Masse der Originalkugeln und Gewichts- und Volumenverluste bei der Bildung von 23 vollständigen Australitknöpfen durch Ablation (Nr. 1 bis 23)

Nr.	M _O (g)	Gewichts- verlust (g)	Volumen- verlust (cm ³)
1	10,733	1,391	0,586
2	17,781	9,789	4,059
3	9,693	2,480	1,021
4	14,102	6,943	2,904
5	24,909	18,684	7,817
6	18,625	12,638	5,272
7	7,070	1,324	0,550
8	17,369	11,732	4,878
9	11,531	5,933	2,496
10	7,011	1,531	0,631
11	6,904	1,567	0,656
12	13,024	7,795	3,229
13	9,081	3,975	1,637
14	10,091	5,053	2,104
15	12,024	7,197	2,996
16	5,839	1,036	0,433
17	6,673	1,933	0,807
18	16,564	12,053	5,032
19	7,671	3,533	1,454
20	13,169	9,303	3,865
21	12,063	8,230	3,424
22	2,812	0,712	0,298
23	2,611	0,695	0,291
Bereich	2,611 bis 24,909	0,695 bis 18,684	0,291 bis 7,817
Mittel	11,6	5,9	2,45

Erläuterung: M_O = Masse der Originalkugeln aus M_O = D_BV_O

Bei dem Exemplar Nr. 23 brach mehr mit dem Schmelzwulst ab als bei Nr. 22. Die Ergebnisse sind in der Tab. 7 wiedergegeben worden, um auf Unstimmigkeiten, die so zustande kommen können, aufmerksam zu machen. Es ist daher wahrscheinlich das beste, sich auf die durch Berechnung erhaltenen Werte für Volumen und Gewicht der noch mit dem Kern verbundenen vollkommen erhaltenen Schmelzwülste zu verlassen. Ein Vergleich mit den Werten für vollständige, auf natürliche Weise abgetrennte Schmelzwülste von gleichem Durchmesser und gleicher Dicke wie die, die noch an vollständigen Knöpfen erhalten sind, würde ebenso unzuverlässig sein, denn zu den oben dargelegten Ursachen würde noch

Tab. 7. Gewichte, spezifische Gewichte, Volumina und Abmessungen der abgetrennten Schmelzwülste für die linsenförmigen Kerne von zwei Australiten von Port Campbell (Nr. 22 und 23)

	22	23
Gewicht des Schmelzwulstes (g)	0,976	0,875
Gewicht des linsenförmigen Kernes (g)	1,124	1,041
Gewicht der Gesamtform (g)	2,100	1,916
Spez. Gewicht des Schmelzwulstes	2,386	2,404
Spez. Gewicht des linsenförmigen Kernes	2,391	2,377
Spez. Gewicht der Gesamtform	2,389	2,389
Volumen des Schmelzwulstes (cm ³), gemessen	0,409	0,364
Volumen des Schmelzwulstes (cm ³), berechnet	0,391	0,279
Volumen des linsenförmigen Kernes (cm ³), gemessen	0,470	0,438
Volumen des linsenförmigen Kernes (cm ³), berechnet	0,488	0,523
Volumen des vollständigen Knopfes (cm ³)	0,879	0,802
Volumen der Originalkugel (cm ³)	1,177	1,093
Volumenverlust der Originalkugel durch Ablation (cm ³)	0,298	0,291
Prozentualer Verlust der Originalkugel durch Ablation (%)	25,32	26,62
Volumenverlust durch Ablation und Absplitterung des Schmelzwulstes (cm ³)	0,707	0,655
Prozentualer Verlust durch Ablation und Absplitterung des Schmelzwulstes (%)	60,07	59,92
Durchmesser des linsenförmigen Kernes (mm)	12,0	11,5
Äußerer Durchmesser des Schmelzwulstes (mm)	17,0	16,5
Innerer Durchmesser des Schmelzwulstes (mm)	10,0	10,0
Breite des Schmelzwulstes (mm)	3,5	3,25
Höhe des Schmelzwulstes (mm)	4,0	3,5
Betrag des Überhanges des Schmelzwulstes über die hintere Oberfläche (mm)	2,0	1,5

die Gefahr des Verlustes kleiner Splitter bei dem natürlichen Abbrechen kommen.

Linsen

Diese sind wohlerhaltene Stücke, die grundsätzlich identisch mit den linsenförmigen Kernen der vollständig erhaltenen Australitknöpfe sind, die aber keinerlei Spuren auch nur eines Restes des kreisförmigen Schmelzwulstes zeigen. Im Hinblick auf ihren ausgezeichneten Erhaltungszustand würde es scheinen, daß sie nicht das Ergebnis einer Schmelzwulstentfernung von vollständig erhaltenen Knöpfen durch die Einwirkung von Agentien der Erdoberfläche nach der Landung der Australite sind. Sie zeigen keinerlei Anzeichen des „flange band“ (vgl. Baker, 1959), das bei einigen linsenförmigen Kernen, von denen der Schmelzwulst erst vor kurzem entfernt wurde, zu bemerken ist. Es ist daher wahrscheinlich, daß sie das Ergebnis

einer Schmelzwulstentfernung während des Endstadiums ihres Fluges sind, zu einem Zeitpunkt, als die aerodynamische Erhitzung bereits ungenügend für die Neubildung von Schmelzwülsten war. Die 24 hierzu gehörigen Exemplare wiegen alle über 0,60 g und unter 2,0 g und haben ein Gesamtgewicht von 26,840 g. Ihre Gewichte, spezifischen Gewichte und Abmessungen sind in Tab. 8 zusammen mit den Fundorten wiedergegeben.

Die Krümmungsradien der beiden verschiedenen Oberflächen der Linsen, die Volumina der Linsen und die Gewichte und Volumina der Originalkugeln, von denen sich die Linsen ableiten, sind in der Tab. 9 zusammengestellt zusammen mit den berechneten Tiefen der Ablation und den prozentualen Gesamtverlusten, die bei der Umformung der Originalkugeln zu den übrigbleibenden Linsen auftraten.

Das Volumen der größten Originalkugel in dieser Linsengruppe war 43 mal so groß wie das der kleinsten Originalkugel (vgl. Nr. 39 und 42, Tab. 9). Diese beiden Kugeln lieferten zwei Restlinsen von annähernd dem gleichen Volumen und lassen so charakteristische Unterschiede im Glasverlust durch Ablation und Beseitigung des Schmelzwulstes erkennen.

Die größte Restform nach Ablation und Schmelzwulstbeseitigung ist eine Linse von dem $3\frac{1}{4}$ fachen Volumen der kleinsten Linse (vgl. Nr. 24 und 47, Tab. 9) und beide entstanden aus Originalkugeln von fast dem gleichen Volumen. Von drei anderen Kugeln (Nr. 25, 26 und 43), die das gleiche Volumen ($3,591 \text{ cm}^3$) beim Eintritt mit Überschallgeschwindigkeit in die Erdatmosphäre hatten, wurden zwei zu Linsen von angenähert gleichem Volumen (Nr. 25 und 26) reduziert, während bei der Dritten nur gerade etwas mehr als die Hälfte des Volumens der beiden anderen erhalten blieb. Bei diesem Exemplar war die Tiefe der Ablation um rund 44% größer. Verschiedenheiten dieser Art beruhen vermutlich auf geringe Abweichungen des Eintrittswinkels in die Erdatmosphäre und auf vielleicht vorhandene Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung sowohl innerhalb ein und desselben Exemplares wie von Exemplar zu Exemplar.

Verglichen mit den Kugeln, von welchen die vollständigen Knöpfe abzuleiten sind (Tab. 3), hatte die größte Originalkugel in der Linsengruppe (Tab. 9) angenähert das doppelte Volumen der größten in der Gruppe der vollständigen Knöpfe, während die kleinste der Linsengruppe das halbe Volumen der kleinsten der Gruppe der vollständigen Knöpfe hatte. Ferner ist der Gesamtvolumenbereich der Restformen in der Linsengruppe viel enger als der der linsenförmigen Kerne der vollständigen Knöpfe. Dies würde bedeuten, daß der um 15% größere Gesamtverlust an Glas von den Kugeln, aus denen die Linsen gebildet wurden (vgl. Tab. 4 und 9), eher einer stärkeren Ablation als dem Abbrechen von Schmelzwülsten bei größerem Volumen zuzuschreiben sind. Das zeigt auch die mittlere Tiefe der Ablation, die in der Linsengruppe fast 17% größer ist.

Bei 80% der Linsen (Tab. 9) übertrifft R_F den Wert für R_B . Die fünf Ausnahmen sind die Nr. 30, 39, 40, 43 und 47. Die größte Originalkugel (Nr. 39) mit $R_B = 17,5 \text{ mm}$ und einem Volumen von fast $22\frac{1}{2} \text{ cm}^3$

Tab. 8. Gewichte, spezifische Gewichte und Abmessungen von 24 wohl erhaltenen Australitlinsen von Port Campbell (Nr. 24 bis 47), nach abnehmendem Gewicht geordnet

Nr.	Gewicht (g)	Spez. Gewicht (Th_2O = 20° C)	Durch- messer (mm)	Dicke (mm)	Fundort
24	1,958	2,388	12,0	6,5	Track near Loch Ard Gorge, 4 ½ m. E. S. E. of Township
25	1,808	2,385	15,0	7,0	Pine plantation, near Sherbrook R. bridge, 3¾ m. E. S. E. of Townsh.
26	1,739	2,402	14,5	7,0	Bay N. of Gravel Point, 2¼ m. E. S. E. of Township
27	1,540	2,425	13,5	7,0	Old road, 2¼ m. E. S. E. of Township
28	1,539	2,408	19,0	9,5	East bank, mouth of Sherbrook R., 3¾ m. E. S. E. of Township
29	1,539	2,390	13,5	7,5	Track near Loch Ard Gorge, 4 ½ m. E. S. E. of Township
30	1,486	2,393	14,0	5,5	East bank, mouth of Sherbrook R., 3¾ m. E. S. E. of Township
31	1,207	2,404	12,5	6,0	Old road, 1 ½ m. E. of Township
32	1,124	2,391	12,0	4,0	Cliff edge, 3 m. W. S. W. of Townsh.
33	1,117	2,440	12,0	5,5	Old road, 2 m. E. of Township
34	1,101	2,388	12,0	6,5	Old road, 3 ½ m. E. S. E. of Township
35	1,083	2,422	12,0	5,5	Old road, 3 ½ m. E. S. E. of Township
36	1,070	2,404	11,5	6,5	Old road, 5 m. E. S. E. of Town- ship
37	1,041	2,377	11,5	3,5	Old road, 3 ½ m. E. S. E. of Township
38	0,868	2,332	11,5	6,0	Old road, 3¾ m. E. S. E. of Township
39	0,865	2,436	12,0	4,5	Old road, 4 m. E. S. E. of Townsh.
40	0,860	2,457	12,5	5,5	Cliff edge, Broken Head, 3¾ m. E. S. E. of Township
41	0,775	2,387	11,5	5,5	Borrow pit, 5 m. E. S. E. of Township
42	0,760	2,412	10,0	6,0	Borrow pit, 1¼ m. E. of Townsh.
43	0,715	2,427	9,0	3,5	Borrow pit, 3¼ m. E. S. E. of Township
44	0,700	2,373	10,0	5,5	Cliff edge, 6 ½ m. E. S. E. of Township
45	0,686	2,374	10,5	5,5	Cliff edge, Broken Head, 3¾ m. E. S. E. of Township
46	0,640	2,415	10,0	5,5	Old road, 3¼ m. E. S. E. of Township
47	0,609	2,351	11,5	4,5	Borrow pit, ½ m. E. of Township
Be- reich	0,609 bis 1,958	2,332 bis 2,457	9,0 bis 19,0	3,5 bis 9,5	
Mittel	1,118	2,399	12,0	6,0	

Tab. 9. Krümmungsradien und Volumina von 24 wohl-
erhaltenen Australitlinsen von Port Campbell, ver-
glichen mit den Volumina und Gewichten der Ausgangs-
kugeln (Nr. 24 bis 47, angeordnet wie in Tab. 8)

Nr.	R_B	R_F	V_O	V_L	M_O	Da	Prozentualer Gesamt- verlust bei der Linsen- bildung	Durch- messer der Original- kugel ($D_O = 2 R_B$)
	(mm)	(mm)	(cm ³)	(cm ³)	(g)	(mm)	(%)	(mm)
24	9,0	9,5	3,054	0,820	7,293	11,0	73,15	18
25	9,5	10,0	3,591	0,758	8,565	12,0	78,89	19
26	9,5	11,0	3,591	0,724	8,626	12,0	79,84	19
27	8,0	8,5	2,415	0,635	5,202	9,0	70,40	16
28	11,0	13,0	5,575	0,639	13,425	12,5	88,54	22
29	7,5	9,5	1,767	0,644	4,223	7,5	63,56	15
30	12,0	11,0	7,238	0,621	17,321	18,5	91,42	24
31	7,5	9,0	1,767	0,502	4,248	9,0	71,59	15
32	6,5	9,0	1,177	0,879	2,812	9,0	60,07	13
33	8,0	10,0	2,145	0,458	5,234	10,5	78,65	16
34	6,5	7,5	1,150	0,461	2,746	6,5	59,91	13
35	8,0	9,0	2,145	0,447	5,195	10,5	79,16	16
36	5,5	8,0	0,697	0,445	1,676	4,5	36,16	11
37	6,5	8,0	1,093	0,802	2,611	9,5	59,92	13
38	7,0	7,5	1,437	0,372	3,351	8,0	74,10	14
39	17,5	7,0	22,490	0,355	54,786	30,5	98,42	35
40	9,0	8,5	3,054	0,350	7,504	12,5	88,54	18
41	7,0	8,5	1,437	0,325	3,430	8,5	77,36	14
42	5,0	7,5	0,524	0,315	1,264	4,0	39,89	10
43	9,5	5,5	3,591	0,295	8,715	15,5	91,79	19
44	5,5	8,0	0,697	0,295	1,654	5,5	57,68	11
45	6,0	9,0	0,905	0,289	2,148	6,5	68,07	12
46	5,5	7,0	0,697	0,261	1,683	5,5	62,56	11
47	9,0	8,5	3,054	0,258	7,180	13,5	91,55	18
Be- reich	5,5 bis 17,5	5,5 bis 13,0	0,524 bis 22,490	0,258 bis 0,879	1,264 bis 54,786	4,0 bis 30,5	36,16 bis 98,42	10 bis 35
Mittel	8,0	9,0	3,126	0,581	7,537	11,5	71,09	16

Erläuterung: R_B = Krümmungsradius der hinteren Fläche
 R_F = Krümmungsradius der vorderen Fläche
 V_O = Volumen der Originalkugel
 V_L = Volumen der Linse
 M_O = berechnetes Gewicht der Originalkugel
Da = Tiefe der Ablation am Hemmungspunkt

wurde zu einer Linse von angenähert demselben Volumen reduziert wie
zwei Linsen, die aus Originalkugeln von $\frac{1}{7}$ (Nr. 40) und $\frac{1}{16}$ (Nr. 38)
des Volumens hervorgegangen sind. Dies zeigt, daß wesentliche Unter-

schiede in den Beträgen der Ablation und der Schmelzwulstbeseitigung vorhanden sind.

Kleine Linsen

Acht kleine, wohlherhaltene Linsen, alle unter 0,60 g Gewicht, wurden willkürlich von der Hauptgruppe der größeren Linsen abgetrennt, weil Formen mit so niedrigem Gewichtsbereich (0,244 bis 0,580 g) ganz ungewöhnlich bei so vorzüglichen Erhaltungsbedingungen sind. Das Gesamtgewicht der acht kleinen Linsen ist 3,1775 g. Weitere kleine Linsen von einigen Fundgebieten in dem australischen Streufeld zeigen entweder Absplitterungen oder sind abgenutzt oder sind durch Lösungsätzung so in ihrer Größe reduziert worden, daß sie ungeeignet für die Bestimmung des Gewichtes und Volumens der Originalkugel sind.

Die Gewichte, spez. Gewichte und Abmessungen dieser kleinen Linsen sind mit ihren Fundorten in der Tab. 10 zusammengestellt.

Tab. 10. Gewichte, spez. Gewichte und Abmessungen der acht kleinsten, wohlherhaltenen Australitlinsen von Port Campbell (Nr. 48 bis 55) angeordnet nach abnehmendem Gewicht

Nr.	Gewicht (g)	Spez. Gewicht (T_{H_2O} = 20° C)	Durch- messer (mm)	Dicke (mm)	Fundort
48	0,5800	2,428	9,5	5,5	Borrow pit, ½ m. E. of Township
49	0,4980	2,453	10,0	5,0	Old road, 3 m. E. S. E. of Townsh.
50	0,4660	2,378	9,5	4,0	Borrow pit, 1 m. E. of Township
51	0,4180	2,423	8,5	5,0	Small gully near old road, 5 ½ m. E. S. E. of Township
52	0,3295	2,405	8,5	4,5	Cliff edge, bay N. of Gravel Pt., 2¼ m. E. S. E. of Township
53	0,3290	2,367	12,5	7,5	Cliff edge, 3 m. E. S. E. of Townsh.
54	0,3130	2,445	9,0	4,0	Borrow pit, ¾ m. E. of Township
55	0,2440	2,400	7,5	3,5	Borrow pit, ½ m. E. of Township
Be- reich	0,2440 bis 0,5800	2,367 bis 2,453	7,5 bis 12,5	3,5 bis 7,5	
Mittel	0,3970	2,412	9,5	5,0	

Die Krümmungsradien der beiden Oberflächen, die Werte für die Strecken OM und ON, die die Radikallinie Di auf der Dickenlinie De (vgl. Abb. 1) abschneidet, die Volumina der kleinen Linsen, ihre Gewichte und die Volumina der zugehörigen Originalkugeln, die Tiefe der Ablation und der prozentuale Gesamtverlust bei der Bildung dieser kleinen Linsen aus den Originalkugeln sind in der Tab. 11 wiedergegeben.

Tab. II. Krümmungsradien und Volumina von acht wohlerhaltenen kleinen Australitlinsen von Port Campbell, verglichen mit den Volumina und Gewichten der Originalkugeln
(Nr. 48 bis 55)

Nummer	R _B (mm)	R _F (mm)	OM (mm)	ON (mm)	V _O (cm ³)	V _L (cm ³)	M _O (g)	Da (mm)	Prozentualer Gesamtverlust bei der Bildung einer Linse (%)	Durchmesser der Original- kugel (mm)
48	5,40	7,38	2,02	3,47	0,660	0,239	1,603	5,3	63,78	10,8
49	8,00	5,50	3,00	2,00	2,145	0,203	5,262	11,0	90,54	16,0
50	6,00	6,00	2,00	2,00	0,905	0,196	2,152	8,0	78,35	12,0
51	5,08	6,29	2,34	2,58	0,549	0,172	1,330	5,2	68,67	10,16
52	4,68	6,29	1,69	2,82	0,429	0,137	1,032	4,9	68,07	9,36
53	7,00	8,00	3,50	4,00	1,437	0,139	3,401	6,5	90,33	14,0
54	5,50	7,00	2,00	2,00	0,697	0,128	1,704	7,0	81,63	11,0
55	5,00	7,58	1,29	2,34	0,524	0,100	1,258	6,5	80,92	10,0
Bereich	4,68 bis 8,00	5,50 bis 7,58	1,29 bis 3,50	2,00 bis 4,00	0,429 bis 2,145	0,100 bis 0,239	1,258 bis 5,262	4,9 bis 11,0	63,78 bis 90,54	9,36 bis 16,0
Mittel	5,83	6,76	2,23	2,65	0,913	0,164	2,218	6,8	77,78	11,7

Erläuterung: R_B = Krümmungsradius der Rückseite

R_F = desgleichen der Vorderseite

OM und ON = Abschnitte der Radikallinie auf der Dickenlinie

V_O = Volumen der Originalkugel

V_L = Volumen der Linse

M_O = berechnetes Gewicht der Originalkugel

Da = Tiefe der Ablation

Kerne

Die zehn wohl erhaltenen Kerne haben ein Gesamtgewicht von 159,801 g. Das kleinste Exemplar wiegt über 4,5 g, und alle zeigen äquatoriale Abblätterungszonen (vgl. Baker, 1940), aber keinerlei Erscheinungen, daß jemals Schmelzwülste auf ihnen vorhanden gewesen wären. Jedoch sind an einigen größeren Kernen von anderen Fundgebieten in Victoria Anhaltspunkte vorhanden, daß kleine Schmelzwülste bei einigen der größeren Typen von runden Kernen vorhanden sein können wie bei ganzen Australiten von vergleichbaren Abmessungen.

Die Gewichte, spez. Gewichte und Abmessungen sowie die Fundorte und der Erhaltungszustand sind in Tab. 12 zusammengestellt.

Der größte Glasverlust der Originalkugeln beim Übergang zu den Kernen ist anscheinend auf Ablation und Abschmelzung zurückzuführen, wobei eine äquatoriale Abblätterungszone entstand (vgl. Baker, 1940, Taf. XXII).

Das spezifische Gewicht der Kerne ist bezeichnenderweise größer als das der vollständigen Knöpfe (vgl. Tab. 1). Die mittleren Durchmesser der Kerne und der vollständigen Knöpfe sind gleich groß (22,5 mm), wobei die Knopfdurchmesser jedoch die Dicke der Schmelzwülste mit einschließen, und der mittlere Durchmesser ihrer zentralen linsenförmigen Kerne nur annähernd 15 mm ausmacht.

Weitere Messungen und Berechnungen für Kerne und Originalkugeln sind in der Tab. 13 verzeichnet.

Das Gesamtgewicht der zehn Originalkugeln war annähernd 986 g. Bei acht dieser zehn Kugeln ist R_B größer als R_F . Bei den beiden mit $R_F > R_B$ ist R_F nicht viel größer als R_B . Das ist umgekehrt wie bei den vollständigen Knöpfen (vgl. Tab. 2), bei denen R_F im allgemeinen größer als R_B ist. Bei 80% der Kerne übertrifft OM den Abschnitt ON, was in Verbindung mit der Natur der Krümmungsbögen der beiden Oberflächen anzeigt, daß hier mehr Glas vor der Radikallinie zurückgeblieben ist. Bei den vollständigen Knöpfen ist im allgemeinen das Umgekehrte der Fall.

Das Volumen der größten Originalkugel ist das zwölfwache der kleinsten in der Gruppe, aus denen die zehn Kerne hervorgingen (vgl. Nr. 56 und 65, Tab. 13), während der größte Restkern, der von der größten Originalkugel herrührte, nur gerade ein etwas über achtmal größeres Volumen hat als das Volumen des kleinsten Restkernes, der von der viertgrößten Originalkugel der Gruppe abzuleiten ist. Den größten Prozentualverlust an Glas zeigten die größte der drei Kugeln von mittlerer Größe. Der gesamte prozentuale Verlust war bei den Originalkugeln, von denen die Kerne stammen, größer als für irgendeine andere Formen- gruppe mit Ausnahme der kleinen Linsen. Die größte Originalkugel hatte einen Durchmesser von 6,0 cm, und sie zeigte die größte Tiefe der Ablation am Staupunkt.

Tab. 12. Gewichte, spez. Gewichte und Abmessungen von zehn wohlerhaltenen Australitkernen von Port Campbell (Nr. 56 bis 65), angeordnet nach abnehmendem Gewicht

Nr.	Gewicht (g)	Spez. Gewicht (T_{H_2O} = 20° C)	Durch- messer (mm)	Dicke (mm)	Fundort	Erhal- tungs- zustand
56	38,435	2,427	34,0	21,5	Pine plantation, 4 m. E. S. E. of Township	Ex.
57	28,200	2,420	20,0	22,0	Old road, ½ m. E. of Township	Ex.
58	19,512	2,429	25,0	20,0	Borrow pit, ¾ m. E. of Township	Ex.
59	18,192	2,413	26,5	17,5	Old road, 3 m. W. of Township	Ex.
60	12,457	2,425	21,0	19,0	Cliff edge N. of Pulpit Rock, 3¾ m. E. S. E. of Township	Im.
61	10,917	2,450	22,5	14,0	Old road, 5 m. E. S. E. of Township	V. G.
62	9,897	2,412	20,0	18,0	Cliff edge, 6¼ m. E. S. E. of Township	V. G.
63	9,813	2,426	20,0	18,0	Port Campbell Distr.	Im.
64	7,721	2,455	18,0	15,5	Borrow pit, ¾ m. E. of Township	Im.
65	4,657	2,424	18,0	11,0	Pine plantation, 4 m. E. S. E. of Township	Im.
Be- reich	4,657 bis 38,435	2,412 bis 2,455	18,0 bis 35,0	11,0 bis 22,0		
Mittel	15,980	2,428	22,5	17,5		

Erläuterung: Ex = sehr gut erhalten

V.G. = wohl erhalten

Im. = mit Unvollkommenheiten, wie kleinen, abgesplitterten Flächen. Die Gewichte solcher Formen sind daher ein wenig zu niedrig und die berechneten Verluste durch Ablation etwas zu hoch, aber die anderen Messungen und Berechnungen bleiben unbeeinflusst.

Vollständige Schmelzwülste

20 Exemplare von natürlich abgesprungenen, im wesentlichen vollständig erhaltenen kreisförmigen Schmelzwülsten, jeder weniger als 1,90 g wiegend, hatten ein Gesamtgewicht von 15,799 g. Die am besten erhaltenen und zahlreichsten dieser vollständigen Ringe kommen aus der Umgebung von Port Campbell, nur vier oder fünf sind anderswo gefunden worden. Ohne Zweifel verlor jedes Exemplar bei der Abtrennung eine dünne Schicht und Splitter von Glas aus der Verbindungszone mit dem zentralen

Tab. 13. Krümmungsradien, Werte für OM und ON und Volumina von zehn wohlerhaltenen Australitkernen von Port Campbell (Nr. 56 bis 65)

Nummer	R _B (mm)	R _F (mm)	OM (mm)	ON (mm)	V _O (cm ³)	V _C (cm ³)	V _T (cm ³)	M _O (g)	Da (mm)	Prozentualer Gesamtverlust bei der Bildung eines Kerns (%)	Durchmesser der Original- kugeln (mm)
56	30,00	25,63	13,54	10,42	109,10	15,84	93,26	264,79	38,5	85,5	60,0
57	21,04	22,50	11,25	13,44	37,90	11,65	26,25	91,72	20,8	69,3	42,1
58	20,61	20,10	10,82	10,20	36,67	8,03	28,64	89,07	21,2	77,6	41,2
59	25,31	21,22	10,82	8,16	67,92	7,54	60,38	163,89	33,1	88,9	50,6
60	14,60	14,30	10,00	9,80	13,04	5,14	7,90	31,62	10,2	60,6	29,2
61	24,29	19,39	8,67	6,22	60,03	4,46	55,57	147,07	34,9	92,6	48,6
62	14,69	14,80	9,60	9,60	13,28	4,10	9,18	32,03	11,4	69,1	29,4
63	14,08	12,04	12,65	7,00	11,65	4,04	7,61	28,26	10,2	65,3	28,2
64	13,00	12,80	8,70	8,00	9,20	3,15	6,05	22,59	10,5	65,8	26,0
65	22,45	21,22	6,22	5,71	47,42	1,92	45,50	114,95	33,9	96,0	44,9
Bereich	13,00 bis 30,00	12,04 bis 25,63	6,22 bis 13,54	5,71 bis 13,44	9,20 bis 109,10	1,92 bis 15,84	6,05 bis 93,26	22,59 bis 264,79	10,2 bis 38,5	60,6 bis 96,0	26,0 bis 60,0
Mittel	20,07	18,40	10,23	8,86	40,62	6,59	34,03	98,60	22,5	77,1	38,0

Erläuterung: R_B = Krümmungsradius der Rückenfläche

R_F = desgleichen der Brustfläche

OM und ON = Abschnitte der Radikallinie auf der Dickenlinie

V_O = Volumen der Originalkugel

V_C = Volumen des Restkernes

V_T = Volumenverlust durch Ablation und bei einigen Exemplaren möglicherweise auch durch Abspringen des Schmelzschwulstes

M_O = Gewicht der Originalkugel

Da = Tiefe der Ablation

linsenförmigen Kern und weiterhin möglicherweise einen geringen Betrag durch Erosion, so daß die in Tab. 14 wiedergegebenen Gewichte etwas unter den wahren liegen. In der Tabelle sind noch weitere Messungen und Berechnungen sowie die Fundorte der Stücke zusammengestellt.

Zum Vergleich mit den kreisförmigen Schmelzwülsten seien die Abmessungen eines vollständig erhaltenen ovalen Schmelzwulstes aus der Umgebung von Port Campbell mit 18,5 mm Länge und 17 mm Breite der äußeren und 12,5 mm Länge und 11,0 mm Breite der inneren Begrenzung angeführt. Die Breite der Hinterfläche des Wulstes ist 3 mm, seine Dicke ist ebenfalls 3 mm. Das Stück wiegt 0,749 g und hat ein spezifisches Gewicht ($T_{H_2O} = 20^\circ C$) von 2,408. Das berechnete Volumen ist $0,311 \text{ cm}^3$. Dieses Exemplar, das einzige vollständig erhaltene ovale in einer Sammlung von etwas über 2000 Stück, wurde auf der verwitterten Oberfläche einer alten Straße gefunden, die zuletzt 1933 benutzt wurde und 1879 gebaut worden war. Die Fundstelle lag zwischen der Brücke über den Sherbrook River und der Brücke über Rutledges Creek, etwa $3\frac{3}{4}$ bis 4 Meilen ESE der Ortschaft Port Campbell (vgl. Karte 1, S. 165, Baker, 1937). Viel von der alten Wegoberfläche wurde 1958/59 durch neuerlichen Straßenbau zerstört.

Die Volumina der abgetrennten Schmelzwülste (Tab. 14) sind bemerkenswert verschieden von den berechneten Volumina von solchen an vollständig erhaltenen knopfförmigen Australiten, wenn man Stücke von gleichem äußeren Durchmesser vergleicht. Die Volumina der abgetrennten Schmelzwülste können größer oder kleiner sein als die, die noch mit den Kernen verbunden sind, weil, obwohl ihre äußeren Durchmesser vergleichbar sind, ihre Dicke und ihr spez. Gewicht variabel sind. Dies kann man beim Vergleich des berechneten Volumens des Schmelzwulstes von dem vollständigen Knopf Nr. 2 (Tab. 3) sehen, das viel geringer ist als das beobachtete Volumen des gleichgroßen abgetrennten Schmelzwulstes Nr. 66 (26 mm Durchmesser) (Tab. 14). Das gleiche ist festzustellen bei Schmelzwülsten von 16,5 mm Durchmesser wie Nr. 23 (Tab. 3, vollständiger Knopf) und Nr. 67 und 70 (Tab. 14, abgetrennte Wülste). Andererseits ist das Volumen des noch mit dem Kern verbundenen Schmelzwulstes von Nr. 22 (Tab. 3) ein wenig größer als die der abgetrennten Nr. 71 und 72 (Tab. 14), die den gleichen äußeren Durchmesser von 17 mm haben.

Diese Beispiele zeigen die Notwendigkeit, die Volumina der Schmelzwülste durch Berechnung festzustellen, wenn man solche von vollständig erhaltenen Knöpfen vergleichen will, weil zu viele Irrtümer auftreten, wenn man die Volumina von abgetrennten Schmelzwülsten von gleichem äußeren Durchmesser dazu benutzt. Zu den Unterschieden in Breite, Dicke und spezifischem Gewicht kommt als weitere Fehlerquelle noch die natürliche Abtrennung der Schmelzwülste hinzu, wobei kleine Glasmenen in Form von Splintern und Spänen durch Oberflächeneinflüsse verlorengehen.

Tab. 14. Gewichte, spez. Gewichte, Abmessungen und Volumina von 20 wohl erhaltenen, vollständig und abgebrochenen äquatorialen Schmelzwülsten von Australiten von Port Campbell (Nr. 66 bis 85), nach abnehmendem Gewicht angeordnet

Nummer	Gewicht (g)	Spez. Gewicht (T_{H_2O} = 20° C)	Äußerer Durchmesser (mm)	Innerer Durchmesser (mm)	Breite über der hinteren Oberfläche (mm)	Dicke (mm)	V_F (cm^3)	Fundort
66	1,817	2,432	26,0	16,0	5,0	4,0	0,747	W. drive to Ranger's house, 3¼ m. E. S. E. of Township
67	0,976	2,386	16,5	10,0	3,25	4,0	0,409	Cliff edge, 3 m. W. S. W. of Township
68	0,961	2,374	17,5 bis 18,0	11,0	3,5	3,0 bis 3,5	0,405	Borrow pit, 3½ m. E. S. E. of Township
69	0,915	2,392	18,0	10,5	4,0	3,5 bis 4,0	0,381	Cliff edge, 1¼ m. E. S. E. of Township
70	0,885	2,411	16,5	9,0	4,0	3,0 bis 3,5	0,367	Cliff edge, 5¼ m. E. S. E. of Township
71	0,875	2,404	17,6	10,0	3,5	3,5	0,364	Old road, 3½ m. E. S. E. of Township
72	0,872	2,383	17,0	10,5	3,0	3,5	0,366	Cliff edge, 3½ m. E. S. E. of Township
73	0,807	2,402	15,5	8 bis 8,5	3,5 bis 4,0	3,5 bis 4,0	0,335	Old road, 6¼ m. E. S. E. of Township
74	0,750	2,381	15,5	8,0	4,0	3,5	0,315	Old road, 6 m. E. S. E. of Township
75	0,731	2,404	14,5 bis 15,0	8,0	3,5	3,5 bis 4,0	0,304	Borrow pit, ¾ m. E. of Town- ship
76	0,730	2,409	15,0	8,0	3,5	3,0 bis 3,5	0,303	Cliff edge, 5½ m. E. S. E. of Township

78	0,684	2,417	14,0	7,5	3,5	3,0 bis 3,5	0,283	Track near Sherbrook R., 3¼ m. E. S. E. of Township
79	0,649	2,380	14,0	8,0	3,0	3,0 bis 3,5	0,273	3 m. W. S. W. of Township
80	0,629	2,392	14,0	7,0	3,5	3,0 bis 3,5	0,263	Old road, 5¼ m. E. S. E. of Township
81	0,612	2,409	15,5	9,5	3,0	2,5 bis 3,0	0,254	Cliff edge, 1¼ m. S. E. of Township
82	0,590	2,403	14,5	8,5	3,0	2,5 bis 3,0	0,246	Gravel Point, 2¾ m. E. S. E. of Township
83	0,557	2,396	14,0	8,0	3,0	2,5 bis 3,0	0,232	Cliff edge, 2½ m. E. S. E. of Township
84	0,528	2,428	12,5 bis 13,0	5,5	3,5	2,0 bis 2,5	0,217	Cliff edge, 3½ m. W. S. W. of Township
85	0,501	2,420	12,5 bis 13,0	6,0	3,5 bis 4,0	3,0 bis 4,0	0,207	Old road, 5¼ m. E. S. E. of Township
Bereich	0,501 bis 1,817	2,374 bis 2,432	12,5 bis 26,0	5,5 bis 16,0	3,0 bis 5,0	2,0 bis 4,0	0,207 bis 0,747	
Mittel	0,750	2,400	16,0	9,0	3,5	3,5	0,329	

Erläuterung: V_F = Volumen des Schmelzwulstes; Nr. 74 und 81 sind leicht am äußeren Rande abgesplittet, während Nr. 85 einen feinen Bruch durch den Schmelzwulst von außen nach innen zeigt.

Kleine unvollständige Knöpfe

23 kleine, unvollständige, sonst aber wohlerhaltene Australitknöpfe, keiner über 1,10 g wiegend, haben ein Gesamtgewicht von 11,663 g. Sie sind hauptsächlich in der Hinsicht unvollständig, als sie knapp die Hälfte bis elf Zwölftel des äquatorialen Schmelzwulstes durch natürliches Abbrechen verloren haben, so daß die wirklichen Volumina der vollständigen Formen und weiterhin die prozentualen Gesamtverluste durch Ablation und Abschmelzung nicht berechnet werden konnten. Da aber die linsenförmigen Kerne vollständig oder fast vollständig erhalten sind, ist es möglich gewesen, die Krümmungsradien der wohlerhaltenen hinteren Oberflächen zu bestimmen und aus diesen Werten die Volumina der Originalkugeln, aus denen die kleinen Knöpfe hervorgegangen sind. Weiterhin erlaubten die wohlerhaltenen Vorderflächen in Verbindung mit den berechneten Abmessungen der Originalkugeln eine ziemlich genaue Abschätzung der Tiefe der Ablation (Da) vorzunehmen, die die Originalkugeln erlitten.

Das mittlere Volumen dieser Originalkugeln ist nur $1,5 \text{ cm}^3$ geringer als das mittlere Volumen der Originalkugeln, aus denen die größeren Knöpfe hervorgegangen sind (vgl. Tab. 3 und 16), aber die mittleren Volumina der aus diesen beiden Gruppen hervorgegangenen Restkörpern zeigen, daß die größeren Knöpfe ein zehnmal größeres mittleres Volumen haben als die kleineren Knöpfe. Ein solcher Unterschied kann nicht gänzlich auf die durch Verwitterung hervorgerufenen Verluste, die zum Teil relativ klein sind, zurückgeführt werden. Er ist in der Hauptsache den verschiedenen Beträgen der Ablation während des Fluges mit Überschallgeschwindigkeit durch die Erdatmosphäre zuzuschreiben. Selbst eine sehr reichliche Einschätzung der Verluste durch das Abbrechen der Schmelzwülste infolge der irdischen Verwitterung würde immer noch zu Volumina führen, die drei- oder viermal kleiner als die der größeren Knöpfe sind.

Die Gewichte, spez. Gewichte, Abmessungen und Fundorte dieser 23 kleinen, unvollständigen Knöpfe sind in der Tab. 15 zusammengestellt.

Die Hauptunterschiede, die sich bei einem Vergleich der Tab. 1 und 15 ergeben, sind die bemerkenswert niedrigeren spezifischen Gewichte der Gruppe der größeren Knöpfe und die viel geringeren Dickenwerte der kleineren Knöpfe. Obwohl die Durchmesser der größeren Knöpfe (Tab. 1) größer als die der kleineren (Tab. 15) sind, ist die mittlere Breite der Schmelzwülste die gleiche. Dies unterstützt die Auffassung von einem zunehmend größer werdenden Verhältnis des Schmelzwulstes zu dem zentralen Kern bei den kleineren Knöpfen.

Die Krümmungsradien der Rücken- und Vorderfläche (R_B und R_F) der kleinen Knöpfe, ihre Volumina, die Volumina der Originalkugeln und die Tiefen der Ablation (Da) sind in der Tab. 16 zusammengestellt. Be-

Tab. 15. Gewichte, spez. Gewichte und Abmessungen von 23 kleinen, unvollständigen Australitknöpfen von Port Campbell (Nr. 86 bis 108), angeordnet nach abnehmendem Volumen der Originalkugeln

Nr.	Gewicht (g)	Spez. Gewicht (T_{H_2O} = 21,1° C)	Durch- messer (mm)	Dicke (mm)	Breite des Schmelz- wulstes (mm)	Fundort
86	0,845	2,449	19,5	3,5	4,5	Cliff edge, 2 ½ m. E. S. E. of Township
87	0,721	2,419	13,5	4,5	3,0	Borrow pit, 3 ½ m. E. S. E. of Township
88	0,330	2,418	11,0	3,0	3,5	Borrow pit, 2 ¾ m. E. S. E. of Township
89	0,369	2,428	13,0	3,5	2,5	Gully in old road, 5 ½ m. E. S. E. of Township
90	0,458	2,449	14,0	3,5	3,5	Borrow pit, ¾ m. E. of Township
91	0,276	2,412	15,0	2,0	4,5	Borrow pit, ¾ m. E. of Township
92	0,766	2,379	14,5	4,0	3,5	Old road, 1 m. E. of Township
93	0,522	2,395	14,5	3,0	3,5	Borrow pit, 1 ¾ m. E. of Township
94	0,815	2,455	13,0	6,0	2,0	Old road, 3 ¼ m. E. S. E. of Township
95	0,830	2,420	12,0	5,5	2,5	Borrow pit, 3 ½ m. E. S. E. of Township
96	0,997	2,420	19,0	5,5	4,5	Cliff edge, 5 ¾ m. E. S. E. of Township
97	0,300	2,418	14,0	1,5	4,5	Old road, 4 m. E. S. E. of Township
98	1,060	2,437	13,5	6,5	3,0	Old road, 4 ¼ m. E. S. E. of Township
99	0,288	2,440	13,0	3,0	3,5	Old drive to Sherbrook Lodge, 3 m. E. S. E. of Township
100	0,305	2,402	12,5	2,0	3,5	Old road, 3 ¾ m. E. S. E. of Township
101	0,382	2,433	13,0	2,5	3,5	Borrow pit, 4 ½ m. E. S. E. of Township
102	0,242	2,420	12,5	3,5	3,0	Old road, 6 m. E. S. E. of Township
103	0,372	2,423	14,5	2,5	4,5	Borrow pit, 2 m. E. of Township
104	0,471	2,453	12,0	4,5	3,0	Borrow pit, 4 ½ m. E. S. E. of Township
105	0,435	2,417	12,0	3,0	3,0	Old road, 3 ¼ m. E. S. E. of Township
106	0,268	2,411	11,5	2,5	3,0	Cliff edge, 2 ¾ m. E. S. E. of Township

Tab. 15 (Fortsetzung)

Nr.	Gewicht (g)	Spez. Gewicht (T_{H_2O} = 21,1° C)	Durch- messer (mm)	Dicke (mm)	Breite des Schmelz- wulstes (mm)	Fundort
107	0,268	2,414	11,0	2,5	2,5	Cliff edge, 5¼ m. E. S.
108	0,343	2,424	11,0	3,0	3,5	E. of Township Old road, 2 m. E. of Township
Be- reich	0,242	2,379	11,0	1,5	2,0	
	bis 1,060	bis 2,455	bis 19,5	bis 6,5	bis 4,5	
Mittel	0,507	2,423	13,5	3,5	3,5	

Anmerkung: Der Durchmesser schließt die Breite des Schmelzwulstes mit ein, der bei ein oder zwei Exemplaren rekonstruiert werden mußte.

merkungen über den Erhaltungszustand eines jeden Stückes sind beigefügt worden, um den ungefähren Anteil des durch natürliches Abbrechen verlorengegangenen Schmelzwulstes zu kennzeichnen. Diese kleinen Knöpfe füllen eine Lücke zwischen den vollständigen größeren Knöpfen und den vollständig erhaltenen kleinen, diskusartigen Australiten (Tab. 17) aus, die hauptsächlich aus Schmelzwulstglas bestehen. Unglücklicherweise ist noch kein Exemplar dieser intermediären Knopfgruppe in vollständig erhaltenem Zustand in der Umgebung von Port Campbell gefunden worden.

Der Schmelzwulst ist im Vergleich zu der Größe des linsenförmigen Kernes breit bei den Stücken Nr. 91, 97, 101 und 103, und diese sind sämtlich dünne Formen (s. Dickenwerte in Tab. 15). Beide Oberflächen sämtlich dünne Formen (s. Dickenwerte in Tab. 15). Nr. 90, 99 und 104 zeigen einige Ätzgrübchen auf beiden Oberflächen, während bei den Nrn. 88, 91 und 103 Ätzgruben auf den Schmelzwulstresten zu sehen sind. Ein ausgesprochen deutlicher Ätzkrater kommt auf der Vorderfläche von Nr. 98 und 105 vor. Die hintere Oberfläche der linsenförmigen Kerne ist bei Nr. 95 und 98 glatt, bei den übrigen mit Ätzgrübchen und/oder mit Fließlinien versehen.

Die Tab. 16 zeigt, daß die größte Originalkugel dieser Gruppe das 141 fache Volumen der kleinsten Originalkugel besaß. Die mittlere Tiefe der Ablation der Originalkugeln, aus denen die kleinen, unvollkommenen Knöpfe entstanden sind, ist größer als bei den vollkommenen Knöpfen und bei den kleinen Linsen. Es ist dasselbe wie bei den größeren Linsen und nur angenähert die Hälfte wie bei Australitkernen.

Kleine vollständige Knöpfe

Sechs vollständige, wohlerhaltene Exemplare, von denen jedes weniger als 0,65 g wiegt, haben ein Gesamtgewicht von 1,747 g. Es sind Formen, die im Vergleich mit den größeren vollständigen Knöpfen flachere, breitere Schmelzwülste aufweisen. Sie sind im allgemeinen diskusartige Abänderungen der kleineren Knöpfe, die durch fortgeschrittene Stadien der Ablation durch aerodynamische Erhitzung beim Flug durch die Erdatmosphäre verkleinert worden sind. Ihre Vorderflächen zeigen noch bei allen Exemplaren außer bei einem (Nr. 109, Tab. 17) eine nach vorn konvexe Krümmung, deren Radius (R_F) berechnet werden kann. Die Krümmungsradien der hinteren Oberflächen (R_B) jedoch sind nicht bestimmt worden, weil: a) nur sehr geringe Teile vorhanden sind, b) es notwendig wäre, die Stücke zu zerbrechen, um eine Silhouette der hinteren Oberfläche zeichnen zu können, c) die Stücke ziemlich dünn sind (1 bis 2,5 mm Dicke), so daß möglicherweise die hinteren Oberflächen sekundär durch Erhitzung im Endstadium des Fluges angegriffen worden sind und daher nicht unbedingt einen Rest der primären Kugeloberfläche darstellen, und d) weil einige wenige durch eine geringfügige Lösungsätzung durch Oberflächenagentien verändert worden sein können, was bei den größeren vollständigen Knöpfen von geringer Bedeutung ist, bei dem kleinen Flächeninhalt der Rückenflächen der kleinen Knöpfe aber durchaus in Frage kommt; der kleinste Kern der kleinen Knöpfe hat nur einen Durchmesser von etwa 1 mm.

Die Gewichte, spez. Gewichte, Abmessungen und Volumina der vollständigen kleinen Knöpfe sind in Tab. 17 zusammengestellt; die Volumina der Originalkugeln (V_O) konnten jedoch nicht genau genug geschätzt werden.

Nr. 112 zeigt zwei Ätzgrübchen auf der vorderen Oberfläche. Von Nr. 110 ist der Kernteil leicht angeätzt, und bei Nr. 113 ist der Schmelzwulst mit Ätzgrübchen versehen. Ein winziger Splitter hat sich von der Peripherie von Nr. 114 gelöst. Die Formen sind so dünn (1 bis 2,5 mm), daß sie, vor eine starke Lichtquelle gebracht, fast ganz durchscheinend sind.

Der Kerndurchmesser und die Breite des Schmelzwulstes zeigen bei Nr. 110 und 112 fast die gleichen Werte. Bei Nr. 113 ist der Kerndurchmesser fast zweimal so groß wie die Schmelzwulstbreite. Bei den übrigen ist die Schmelzwulstbreite bedeutend größer als der Kerndurchmesser.

Das mittlere spez. Gewicht der kleinen vollständigen Australitknöpfe übertrifft das der größeren vollständigen Knöpfe (vgl. Tab. 1 und 17). Der mittlere Durchmesser der kleinen Knöpfe ist kleiner als die Hälfte des mittleren Durchmessers der größeren, die mittlere Dicke ist weniger als ein Fünftel, und das mittlere Volumen ist fast ein Zwanzigstel von dem der größeren Knöpfe.

Tab. 16. Krümmungsradien, Volumina der Originalkugeln und der Restformen und die Tiefe der Ablation für 23 kleine, unvollständige Australitknöpfe von Port Campbell (Nr. 86 bis 108), angeordnet nach abnehmendem Volumen der Originalkugeln

Nummer	R _B (mm)	R _F (mm)	V _O (cm ³)	V _{IB} (cm ³)	Da (mm)	Bemerkungen	Natur der Fließwüste auf der Vorderseite	Durchmesser der Original- kugeln (mm)
86	17,36	8,09	21,916	0,345	31,2	$\frac{2}{3}$ des Schmelzwulstes fehlen	S. C.	34,7
87	15,16	4,92	14,594	0,298	25,8	$\frac{7}{10}$ des Schmelzwulstes fehlen	S. A.	30,3
88	11,74	8,00	6,767	0,136	20,5	$\frac{4}{5}$ des Schmelzwulstes fehlen	nicht vorhanden	23,5
89	10,18	6,33	4,419	0,152	16,9	$\frac{6}{7}$ des Schmelzwulstes fehlen	nicht vorhanden	20,3
90	9,55	5,61	3,648	0,187	15,6	$\frac{4}{5}$ des Schmelzwulstes fehlen	nicht vorhanden	19,1
91	9,47	6,66	3,556	0,144	16,9	$\frac{1}{2}$ des Schmelzwulstes fehlt	nicht vorhanden	18,9
92	9,40	4,40	3,523	0,322	14,8	fast $\frac{1}{2}$ des Schmelzwulstes fehlt	S. A.	18,8
93	9,05	6,55	3,104	0,218	15,1	$\frac{3}{4}$ des Schmelzwulstes fehlen	indet.	18,1
94	7,74	6,07	1,944	0,332	9,5	$\frac{2}{3}$ des Schmelzwulstes fehlen	S. A.	15,5
95	7,50	6,07	1,797	0,343	9,5	$\frac{11}{12}$ des Schmelzwulstes fehlen	C.	15,0
96	7,02	7,14	1,449	0,412	8,5	$\frac{4}{5}$ des Schmelzwulstes fehlen	C.	14,0
97	6,21	(inf.)	1,001	0,124	10,9	$\frac{1}{2}$ des Schmelzwulstes fehlt	nicht vorhanden	12,4
98	5,95	5,24	0,874	0,435	5,4	die ganze Kante des Schmelzwulstes abgesplittet	C.	11,9
99	5,65	7,53	0,754	0,118	8,3	$\frac{7}{8}$ des Schmelzwulstes fehlen	nicht vorhanden	11,3

100	5,35	6,74	0,637	0,127	8,7	$\frac{1}{2}$ des Schmelzwulstes fehlt	Cr.	10,7
101	5,30	7,74	0,624	0,157	8,1	fast $\frac{1}{2}$ des Schmelzwulstes	indef.	10,6
102	5,24	6,21	0,607	0,100	7,0	$\frac{8}{9}$ des Schmelzwulstes fehlen	nicht vorhanden	10,5
103	4,86	2,90	0,482	0,154	7,2	$\frac{1}{2}$ des Schmelzwulstes fehlt	nicht vorhanden	9,7
104	4,64	5,36	0,419	0,192	4,8	$\frac{2}{3}$ des Schmelzwulstes fehlen	nicht vorhanden	9,3
105	4,29	7,38	0,331	0,180	5,6	$\frac{1}{2}$ des Schmelzwulstes fehlt	nicht vorhanden	8,5
106	4,11	8,00	0,289	0,111	5,7	$\frac{1}{2}$ des Schmelzwulstes fehlt	nicht vorhanden	8,2
107	3,82	6,04	0,235	0,111	5,1	$\frac{1}{5}$ des Schmelzwulstes fehlt	indef.	7,6
108	3,33	7,38	0,155	0,141	3,7	$\frac{2}{3}$ des Schmelzwulstes fehlen	indef.	6,7
Bereich	3,33 bis 17,36	2,90 bis inf.	0,155 bis 21,916	0,100 bis 0,435	3,7 bis 31,2			6,7 bis 34,7
Mittel	7,38	6,38	3,090	0,210	11,5			15,0

Erläuterung: R_B = Krümmungsradius der hinteren Oberfläche
 R_F = desgl. der vorderen Oberfläche
 V_O = Volumen der Originalkugel
 V_{JB} = Volumen des nicht vollständigen Knopfes
 D_a = Tiefe der Ablation
 $S. C.$ = Fließwülste spiralförmig im Uhrzeigersinn
 $S. A.$ = desgl. entgegen dem Uhrzeigersinn
 $C.$ = desgl. konzentrisch angeordnet

Cr. = nur gekräuselte oder geriffelte Fließwülste vorhanden
 inf. = kein Grenzwert, d. h. die vordere Oberfläche ist nahezu eben
 indef. = unbestimmt, weil die erhaltengebliebenen Fließwülste zu einer genauen Feststellung des Fließwulsttypus nicht genügen
 indef. = unbekannt, weil nur noch Spuren der Fließwülste erhalten sind

Tab. 17. Gewichte, spez. Gewichte und Abmessungen von sechs vollständigen kleinen Australitknöpfen (diskusartig) von Port Campbell (Nr. 109 bis 114), angeordnet nach abnehmendem Gewicht

Nummer	Gewicht (g)	Spez. Gewicht (T_{H_2O} = 20° C)	V_{SB} (cm^3)	Di (mm)	De (mm)	Breite des Schmelz- wulstes (mm)	Durchmesser des Kernes (mm)	R_F (mm)	Fundort
109	0,636	2,417	0,263	14,5 bis 15,0	2,0 bis 2,5	5,0 bis 5,5	4,0	x	Old road, 3¼ m. E. S. E. of Township
110	0,292	2,413	0,121	9,0	2,5	3,0	3,5	7,02	Old road, 2½ m. E. S. E. of Township
111	0,286	2,424	0,118	9,0 bis 9,5	2,0	4,0 bis 3,5	1,5	10,09	Cliff edge, 2¾ m. E. S. E. of Township
112	0,250	2,404	0,104	9,5	2,0	2,5 bis 3,5	3,0	6,84	Small gully, 3 m. E. S. E. of Township
113	0,160	2,406	0,067	9,0 bis 9,5	1,0 bis 1,5	2,5 bis 3,5	4,0	12,51	Track near Loch Ard Gor- ge, 4¼ m. E. S. E. of Township
114	0,123	2,421	0,051	7,5	1,5	3,0 bis 3,5	1,0	6,01	Old road, 4 m. E. S. E. of Township
Mittel	0,291	2,414	0,121	9,5	2,0	3,5	3,0	8,5	

Erläuterung: V_{SB} = Volumen eines kleinen, vollständigen Knopfes
 Di = Durchmesser
 De = Dicke
 R_F = Krümmungsradius der vorderen Oberfläche

x (Nr. 109) = in negativem Sinne, so daß die Form einer sehr flachen Schüssel gleicht.
 Der Durchmesser jeder Form schließt die Breite des Schmelzwulstes mit ein, die bei diesen kleinen Knöpfen den größeren Teil des Gesamtdurchmessers ausmacht

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse der Messungen und Berechnungen für sieben Gruppen von gut entwickelten, ausgezeichnet erhaltenen runden Formen von Australiten von dem Fundortszentrum des australischen Tektitstrefeldes von Port Campbell sind in Tab. 18 zum Zwecke des leichteren Vergleichs der verschiedenen Gruppen zusammengestellt worden. Solche runde Formen machen etwa 80% der Fundstücke von Port Campbell aus, den Rest bilden längliche Formen, wie Ovale, Boote, Hanteln, Tropfen, Bomben und einige wenige stärker abweichende Formen.

Die Bereiche und die Mittel der Messungen und Berechnungen, die in Tab. 18 zusammengestellt sind, werden als die besten angesehen, die für Tektite aus allen bekannten Streufeldern und aus deren Konzentrationszentren erhältlich sind, da ebensogut oder besser erhaltene Exemplare nicht in solcher Menge von irgendeinem anderen Gebiet bekannt sind. Die Ergebnisse können als typisch für die runden Australite angesehen werden und für Konzentrationszentren im östlichen Teil eines Streufeldes, das eine regionale Verteilung der Tektite gemäß ihrer chemischen Zusammensetzung zeigt. Solche ausgezeichnet erhaltenen Exemplare sind weder aus den zentralen oder westlichen Teilen dieses zonaren Streufeldes bekannt, wo die Mehrzahl erheblich durch Oberflächeneinflüsse verwittert ist. Verwitterte Exemplare aber eignen sich nicht zu Untersuchungen, wie sie hier vorgenommen worden sind, da sie doch wohl recht verschieden von denen sind, denen ähneln, die ursprünglich aus dem Kosmos auf der Erdoberfläche landeten. Andererseits können so wohl erhaltene Stücke, wie die hier betrachteten vollständigen Knöpfe, Linsen und Kerne, mit genügender Sicherheit als nur ganz unbedeutend durch die Prozesse der Verwitterung angegriffen angesehen werden. Sie stellen daher ein geradezu ideales Material für die Bestimmung des ursprünglichen Gewichtes und Volumens der Originalkugeln dar, die aerodynamisch erhitzt durch Ablation und Abschmelzung zu den sekundären Formen der Australite umgebildet wurden, wie sie gefunden werden.

Ein Teil der durch Messung und Berechnung erhaltenen Werte sind kürzlich von Dr. De a n R. C h a p m a n (1960) vom Ames Research Centre, U. S. National Aeronautics and Space Administration, bei Untersuchungen über den Wiedereintritt in Hinsicht auf den kosmischen Ursprung der Tektite benutzt worden. Seine Ergebnisse bestätigen die Theorie, daß die sekundäre Formung und Skulpturierung der Australite durch die aerodynamische Erhitzung bei der hohen Einfallsgeschwindigkeit (B a k e r , 1959) hervorgebracht wurde, und liefern wichtige Kriterien in bezug auf die Ablations- und Schmelzwärme und ebenso über den Betrag der Ablation, aus denen Dr. C h a p m a n die Anfangsgeschwindigkeit und den Bahnwinkel der Australite berechnete. Dies wäre mit den weniger gut erhaltenen Australiten, die in den ariden und

Tab. 18. Zusammengefaßte Messungen und Berechnungen für wohlerhaltene runde Formen von Australiten von Port Campbell (Nr. 1 bis 114)

	Vollständige Knöpfe über 1,9 und unter 10 g	Vollständige kleine Knöpfe unter 0,65 g	Unvollständige kleine Knöpfe unter 1,10 g	Linsen über 0,60 g	Kleine Linsen unter 0,60 g	Kerne über 4,0 und unter 40,0 g	Abgesprungene vollständige Schmelzwüste unter 1,9 g	Gesamtbereich und Mittel	Ins-gesamt
Anzahl der Stücke	23	6	23	24	8	10	20	—	114
Gesamtgewicht jeder Gruppe (g)	121,82	1,75	11,66	26,84	3,18	159,80	15,78	—	340,85
Gewicht (g) Bereich	1,92 bis 9,34	0,12 bis 0,64	0,24 bis 1,06	0,61 bis 1,96	0,24 bis 0,58	4,66 bis 38,44	0,50 bis 1,82	0,12 bis 38,44	—
Mittel	5,30	0,29	0,51	1,12	0,40	15,98	0,75	2,99	—
Spez. Gewicht Bereich	2,37 bis 2,43	2,40 bis 2,42	2,38 bis 2,46	2,33 bis 2,46	2,37 bis 2,45	2,41 bis 2,46	2,37 bis 2,43	2,33 bis 2,46	—
Mittel	2,40	2,41	2,42	2,40	2,41	2,43	2,40	2,41	—
Volumen der Australite (cm ³) Bereich	0,80 bis 3,94	0,05 bis 0,26	(0,10 bis 0,44) ×	0,26 bis 0,88	0,10 bis 0,24	1,92 bis 15,84	0,21 bis 0,75	0,05 bis 15,84	142,32 (91 spp.)

Bereich	16,9 bis 26,0 22,5	7,5 bis 15,0 9,5	11,0 bis 19,5 13,5	9,0 bis 19,0 12,0	7,5 bis 12,5 9,5	18,0 bis 35,0 22,5	12,5 bis 26,0 16,0	7,5 bis 35,0 15,0
Mittel								
Dicke (mm)	7	1,0	1,5	3,5	3,5	11,0	—	1,0
Bereich	bis 15,0	bis 2,5	bis 6,5	bis 9,5	bis 7,5	bis 22,0	—	bis 22,0
Mittel	10,5	2,0	3,5	6,0	5,0	17,5	—	8,0 (94 spp.)
R _B ** (mm)	6,4		3,3	5,0	4,7	13,0	—	3,3
Bereich	bis 13,6	n. d.	bis 17,4	bis 17,5	bis 8,0	bis 30,0	—	bis 30,0
Mittel	10,1	n. d.	7,4	8,0	5,8	20,1	—	9,5 (88 spp.)
R _F (mm)	8,5	6,0	2,9	5,5	5,5	12,0	—	2,9
Bereich	bis 13,7	bis 12,5	bis inf.	bis 13,0	bis 7,6	bis 25,6	—	bis 25,6
Mittel	12,1	8,5	6,4	9,0	6,8	18,4	—	7,5 (92 spp.)
Gewicht der Originalkugel(g)	2,61							
Bereich	bis 24,91	n. d.	n. d.	1,26 bis 34,79	1,26 bis 5,26	22,59 bis 264,79	—	1,26 bis 264,79 (65 spp.)
Mittel	11,57	n. d.	n. d.	7,54	2,22	98,60	—	22,18 (65 spp.)
Volumen d. Ori- ginalkugel (cm ³)	1,09							
Bereich	bis 10,42	n. d.	0,16 bis 21,92	0,52 bis 22,49	0,43 bis 2,15	9,20 bis 109,10	—	0,16 bis 109,10 (65 spp.)
Mittel	4,66	n. d.	3,09	3,13	0,91	40,62	—	7,60 (88 spp.)

Tab. 18 (Fortsetzung)

	Vollständige Knöpfe über 1,9 und unter 10 g	Vollständige kleine Knöpfe unter 0,65 g	Unvollständige kleine Knöpfe unter 1,10 g	Linien über 0,60 g	Kleine Linien unter 0,60 g	Kerne über 4,0 und unter 40,0 g	Abgesprungene vollständige Schmelzwüste unter 1,9 g	Gesamtbereich und Mittel	Ins-gesamt
Breite des Schmelzwulstes (mm) Bereich	3,0 bis 4,5	2,5 bis 5,5	2,0 bis 4,5	—	—	—	3,0 bis 5,0	2,0 bis 5,5	—
Mittel	3,5	3,5	3,5	—	—	—	3,5	3,5 (72 spp.)	—
Dicke des Schmelzwulstes (mm) Bereich	—	1,0 bis 2,5	1,0 bis 2,5	—	—	—	2,0 bis 4,0	1,0 bis 4,0	—
Mittel	—	2,0	2,0	—	—	—	3,5	3,5 (72 spp.)	—
Innerer Durchmesser des Schmelzwulstes (mm) Bereich	13,5 bis 21,5	1,0 bis 4,0	9,0 bis 15,0	—	—	—	5,5 bis 16,0	1,0 bis 21,5	—
Mittel	19,0	3,0	10,0	—	—	—	9,0	9,5	—

und Absplitt-
ung des
Schmelzwulstes

Bereich	31,8 bis 80,5*	n. d.	n. d.	36,2 bis 98,4	63,8 bis 90,5	60,6 bis 96,0	31,8 bis 98,4	—
Mittel	60,7*	n. d.	n. d.	71,1	77,8	77,1	70,0 (65 spp.)	—
Tiefe der Ablation (mm)	5,5 bis 16,5		3,7 bis	4,0 bis 30,5	4,9 bis 11,0	10,2 bis 38,5	3,7 bis 38,5	—
Bereich		n. d.	31,2					
Mittel	9,5	n. d.	11,5	11,5	6,8	22,5	11,5	—

Erläuterung: n. d.

= nicht bestimmt

x = Gesamtdurchmesser umfaßt die Schmelzwulstbreite der vollständigen und unvollständigen Knöpfe mit und bezieht sich bei den vollständigen abgesprungenen Schmelzwulsten auf den äußeren Durchmesser

× = Werte sind etwas zu niedrig wegen des Verlustes von etwas Schmelzwulstglas durch irdische Verwitterung

* = abgeleitet für vollständige Knöpfe durch Subtraktion der berechneten Volumina der noch vorhandenen Schmelzwülste

** = R_B gemeinsam für die Originalkugel und die hintere Oberfläche des Australitknopfes. Anmerkung: Der Durchmesser der Originalkugeln = 2 R_B; der geringste Wert für das spez. Gewicht (2,332) zeigt einen relativ hohen Gehalt von Lechatelierit (spez. Gewicht = 2,20) und wahrscheinlich das Vorhandensein einiger winziger Gasblasen an

inf. = unendlich groß

subariden Gebieten des australischen Streufeldes gesammelt wurden, nicht möglich gewesen.

Das Gesamtgewicht der Originalkugeln aus Tektitglas, von denen die 114 hier untersuchten Stücke abstammen, kann nur für 65 sich auf vier Formengruppen verteilende Exemplare gegeben werden, nämlich 23 vollständige Australitknöpfe, 24 Linsen, 8 kleine Linsen und 10 Kerne. Das gesamte berechnete Gewicht dieser 65 Originalkugeln ist 1441,883 g. Das Gesamtgewicht der 65 Restkörper, die nach Einwirkung der aerodynamischen Erhitzung und Ablation übrigblieben, ist 311,642 g, in das das Gesamtgewicht der 23 äquatorialen Schmelzwülste (33,36 g), die bei den 23 vollständigen Knöpfen noch erhalten sind, eingeschlossen ist. Wenn das berechnete Gewicht des Schmelzwulstglases abgezogen wird, um den Prozeß der Knopfverkleinerung durch Absplittern des Schmelzwulstes nachzuahmen und Australitlinsen zu bekommen, ist das Gesamtgewicht der übrigbleibenden Formen nur 278,282 g, so daß der Gesamtgewichtsverlust beim Übergang von den Originalkugeln über die Australitknöpfe zu Australitlinsen und von Originalkugeln zu Kernen angenähert 81% für diese 65 Stück ist¹⁾. Der wirkliche Gesamtverlust, berechnet unter der Annahme, daß die 23 noch an den Knöpfen haftenden Schmelzwülste in das Gesamtgewicht der Restformen eingerechnet sind, beträgt angenähert 78% für diese 65 Stücke. Die wirklichen Verluste rühren dann her: 1. von der Ablation der Kugeln bei der Formung der Knöpfe, 2. von der Ablation und möglicherweise von äquatorialen Schmelzverlusten an größeren Originalkugeln bei der Formung von Kernen und 3. von der Ablation und dem Verlust von Glasschmelze (= Schmelzwulstglas) der übrigen Kugeln, aus denen Linsen gebildet wurden.

Vergleiche zwischen den Mittelwerten für das Gewicht der Originalkugeln, aus denen die in der Tab. 18 zusammengestellten verschiedenen Restkörpergruppen hervorgingen, zeigen, daß die Originalkugeln, aus denen die Australitkerne hervorgingen, ein Vielfaches der jetzigen Gewichte hatten: 45 fach im Fall der kleinen Australitlinsen, 13 fach im Fall der größeren Linsen und 8 fach im Fall der vollständigen Knöpfe.

Variationstendenzen einiger anderer Messungen und Berechnungen sind zu Vergleichszwecken in Tab. 19 angeführt.

Die Messungen und Berechnungen sind vornehmlich nach zunehmendem mittlerem Gewicht und mittlerem Krümmungsradius der primären Oberfläche (R_B) angeordnet. Die Abweichungen des R_F zeigen ein Fallen der Werte von den kleinen vollständigen Knöpfen über die kleinen Linsen zu den kleinen unvollständigen Knöpfen und ein stetiges Ansteigen danach. Solche Variationstendenzen rühren offensichtlich von verschiedenen starker Ablation im Gebiet des Staupunkts im Vergleich zum äquatorialen Bereich der vorderen Oberfläche her, und verbunden damit ist

¹⁾ Die Bögen und Krümmungsradien der Restformen werden eher als zu Originalkugeln als zu abgeplatteten Sphäroiden gehörig angesehen.

Tab. 19. Variationstendenzen der verschiedenen Mittelwerte für die restlichen und ursprünglichen Gewichte, spez. Gewichte, Krümmungsradien, Durchmesser der restlichen und ursprünglichen Formen, Dicken der Restformen, Tiefen der Ablationen der Originalformen und die prozentualen Volumenverluste für wohlherhaltene Australite von Port Campbell

	Kleine voll- ständige Knöpfe (diskusartig)	Kleine Linsen	Kleine unvoll- ständige Knöpfe	Vollständige abgesprungene Schmelzwülste	Größere Linsen	Vollständige Knöpfe	Kerne
Gewicht (g)	0,291	0,397	0,507	0,750	1,118	5,297	15,980
Spez. Gewicht	2,414	2,412	2,423	2,400	2,399	2,402	2,428
RB (mm)	n. d.	5,83	7,38	—	8,00	10,10	20,07
RF (mm)	8,50	6,76	6,38	—	9,00	12,10	18,40
Durchmesser der Restform (mm)	9,5	9,5	13,5 (10,0 ohne Schmelzwulst)	16,0	12,0	22,5 (20,0 ohne Schmelzw.)	22,5
Durchmesser der Originalkugel (mm) .	—	11,66	14,76	—	16,00	20,20	40,14
Dicke der Restform (mm) .	2,0	5,0	3,5	—	6,0	10,5	17,5
Tiefe der Ablation (mm) . .	n. d.	6,8	n. d.	—	10,5	9,5	22,5
Gewicht der Originalkugel (g)	n. d.	2,218	n. d.	—	7,537	11,185	91,720
Volumen der Originalkugel (cm ³)	n. d.	0,913	n. d.	—	3,126	4,659	40,620
Volumen der Restform (cm ³)	0,121	0,164	(0,210)*	0,329	0,581	2,206	6,590
Prozentualer Volumenverlust**	—	77,8	—	—	71,1	60,70	77,1

Erläuterung: * = unvollkommene Exemplare, Schätzung des mittleren Volumens der Restform = 0,35 cm³
 ** = durch Ablation und Abspringen des Schmelzwulstes (berechnete Schmelzwulstvolumina für vollständig erhaltene Knöpfe)
 n. d. = nicht bestimmt

die Variationstendenz der Dickenwerte der Restformen und der Ablationstiefe der Originalkugeln. Die meisten der anderen Werte zeigen progressiv zunehmende Beträge in den Reihen von den kleinen vollständigen Knöpfen zu den Kernen.

Da die Werte für die Ablationstiefe sich auf Kugeln von verschiedener Originalgröße beziehen, werden Variationen am besten in Prozentualwerten der Durchmesser der Originalkugeln, die sich aus den Ablationstiefen (Da) ergeben, ausgedrückt. So mißt Da, wenn wir die Mittelwerte in Betracht ziehen, 47% des Originalkugeldurchmessers für die vollständigen Australitknöpfe, 56,5% für die Kerne, 58,3% für die kleinen Linsen und 65,6% für die größeren Linsen. Dies zeigt, daß die größeren Linsen am meisten Glas aus dem Gebiet um den Staupunkt verloren und die vollständigen Knöpfe am wenigsten an Volumen, da sie ja den geringsten Verlust an Da erlitten. Die anderen drei Gruppen jedoch zeigen nicht solche geradlinige Beziehungen. Die kleinen Linsen und die Kerne z. B. zeigen die größten prozentualen Volumenverluste (Tab. 19), aber geringere prozentuale Verluste in der Ablationstiefe als die größeren Linsen. Dies rührt von der Tatsache her, daß die größeren Kugeln, aus denen die Kerne gebildet wurden, einen ständig wachsenden Prozentsatz an Glas aus dem Äquatorialgebiet verloren, wo sich aus Schuppenzonen (vgl. Baker, 1940) während der späteren Stadien des Schmelzprozesses eine Glasschmelze abschälte, die etwas plastischer war als die, die sich im Gebiet des Staupunktes bildete. Eine Erscheinung, die diese Idee stützt, ist das Fehlen der bei den Knöpfen und mittelgroßen bis kleinen Linsen so charakteristischen Fließwülste bei den Kernen. Tatsächlich haben sich weder konzentrische noch spiralige Fließwülste an den größeren Australiten von irgendeinem Formtypus gefunden, noch scheinen sie sich zu entwickeln, ehe nicht die Originalkugeln oder andere Primärformen eine Ablation bis herunter zu den Abmessungen der größeren Knöpfe erlitten haben. Am anderen Ende der Reihe in der Reduktion der Originalkugeln zu den Restformen durch Ablation und Abschmelzung zeigen auch die kleinen Linsen größere Prozentsätze an Volumenverlust, ohne daß sie im Verhältnis zu den Gewichtsverlusten aus dem in der Flugrichtung frontalen Gebiet übermäßige Beträge aus dem Gebiet des Staupunktes verloren hätten. Es scheint, daß dieser Umstand am besten durch Schmelzwulstabsplitterung während des Endstadiums des Fluges zur Erde erklärt wird, weil die kleineren Linsen in der Regel aus kleineren Kugeln entstehen und weil in den letzten Stadien der Ablation und Schmelzung — vorausgesetzt, daß die kleinen Glaskugeln nicht gänzlich während des Fluges mit Überschallgeschwindigkeit durch die Erdatmosphäre aufgezehrt wurden — das Volumen des geschmolzenen und an dem Kreisumfang erstarrten Glases sehr viel größer ist als der des übrigbleibenden, ungeschmolzenen linsenförmigen Kernes. Der Verlust des Schmelzwulstes, ob fest oder plastisch bei der Beseitigung, würde eine restliche Linse von einem

Volumen ergeben, das im Verhältnis zu dem Volumen vor dem Ende des Fluges, als der Schmelzwulst noch anhaftete, verhältnismäßig klein ist. Dies bezieht sich auf die kleineren Linsen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 9,5 mm und einer durchschnittlichen Dicke von 5,0 mm (s. Tab. 10), verglichen mit den größeren Linsen mit größeren Frontalgebieten und durchschnittlichem Durchmesser und Dicke von 12,0 mm und 6,0 mm (vgl. Tab. 8), wobei die Proportionen des Wulstvolumens zum Teilvolumen des linsenförmigen Körpers erheblich geringer gewesen wären. Auf Grund dieser Betrachtungen könnte man erwarten, daß die prozentualen Verluste der Ablationstiefe am Staupunkt geringer bei der Formung der kleinen Linsen und der großen Kerne sind als bei den Linsen von einer Größe zwischen den kleineren und den größeren Kernen.

Weiterhin sind in diesem Zusammenhang noch die Verschiedenheiten im spez. Gewicht der Originalkugeln anzuführen, denn geringere spez. Gewichte zeigen höhere Kieselsäuregehalte und damit Verschiedenheiten in der Viskosität der Glasschmelzen an. Im Mittel sind die spez. Gewichte der größeren Linsen niedriger als die der Kerne und der kleineren Linsen (Tab. 18), so daß bei solchen ziemlich kieselsäurereichen Endprodukten die Ablation in der Staupunktregion stärker verzögert und ihre Tiefe etwas geringer würde. Dies würde jedoch nur zutreffen, wenn das durch Ablation verlorene Glas ähnlich kieselsäurereich wie das restliche, die Linsen bildende Glas wäre. Da neuerdings (Baker, 1961 a) durch künstliche Ätzung gezeigt worden ist, daß der Kieselsäuregehalt von außen nach innen etwas in dem Restglas variieren kann, kann dasselbe bei dem durch Ablation und Schmelzung beseitigten Glas der Fall gewesen sein, so daß weitere Komplikationen des Problems auftreten.

Da die größeren Linsen, verglichen mit den vollständigen Knöpfen, den Kernen und den kleineren Linsen einen erheblichen prozentualen Verlust in der Tiefe der Ablation zeigen, wird vermutet, daß einer von zwei Faktoren oder alle beide wirksam gewesen sind, die vermehrten Verluste von der Staupunktregion zustande zu bringen. Diese beiden Faktoren sind: a) das durch Ablation beseitigte Glas kann über das ganze Frontalgebiet oder möglicherweise ganz besonders in der Staupunktregion weniger kieselsäurereich gewesen sein als wie das Restglas, und dieses könnte durch die ganze Ablationsperiode der Zerstörung widerstanden haben, und b) es könnten mehr größere oder kleinere Bläschen im Inneren des durch Ablation beseitigten Glases vorhanden gewesen sein. Sobald diese von den verschiedenen Ablationsniveaus erreicht werden, wirken sie als Energiefallen (vgl. Baker, 1961 b), ihre Wände verfallen leicht der Ablation, und der Gesamteffekt der stärkeren Ablation und der geringeren Glasmenge, die beseitigt werden muß, würde helfen, die Geschwindigkeit der Ablation des frontalen Gebietes zu erhöhen.

Ein dritter Faktor von geringerer Wichtigkeit für Betrachtungen dieser Art ist die Möglichkeit, daß das niedrigere spez. Gewicht des Rest-

glases, das die größeren Linsen zeigen, dadurch bedingt ist, daß sie eine bemerkenswerte Zahl von Bläschen enthalten. Es war natürlich unmöglich, von allen untersuchten Linsen Schliffe herzustellen und diese mikroskopisch zu untersuchen; aber die Linsen, die so geprüft wurden, zeigten, daß keine übermäßigen Mengen von Bläschen vorhanden sind. Ferner zeigten Dichtebestimmungen von ganzen Formen und ihrem feinpulverisierten Glas, daß Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung wirksamer für Änderungen des spez. Gewichts sind als kleine Bläschen (vgl. Baker und Forster, 1943, S. 387), obwohl natürlich größere Blasen eine stärker wirksame Rolle spielen. Solche größeren Blasen jedoch sind leicht zu entdecken, und Exemplare, in denen sie vorkamen, wurden für die hier behandelten Fragen außer acht gelassen.

Die Tatsache, daß die vollständigen Knöpfe einen geringeren prozentualen Gesamtgewichtsverlust erlitten als die größeren Linsen, obwohl diese ähnliche spez. Gewichte haben, erklärt sich durch das Abspalttern des Schmelzwulstes, und aller Augenschein weist darauf hin, daß diese größeren Linsen alles geschmolzene Glas (z. B. Glas für einen potentiellen Schmelzwulst) eher während des Fluges als nach der Landung durch irdische Verwitterung verloren haben. Von den 65 Originalkugeln, für die der Verlust durch Ablation und Abschmelzung durch aerodynamische Erhitzung verhältnismäßig genau bestimmt werden kann, ist festzustellen, daß 23 von ihnen von mittlerer Größe sind, im Mittel von 20,2 mm Durchmesser und einem Bereich von 12,8 bis 27,1 mm, und daß sie im Mittel 52,7% ihres Gewichtes allein durch den Prozeß der Ablation (Verdampfung) verloren haben, dabei die 23 vollständigen Australitknöpfe erzeugend. Wenn die Prozentanteile der Schmelzwülste abgezogen würden, gingen weitere 11 bis 15% des Gewichtes verloren. Die Knöpfe gingen dann in Linsen über, so daß insgesamt etwa 64 bis 68% des Gewichtes verloren gingen, wenn die aerodynamischen Prozesse die Kugeln zu Linsen reduziert hätten. Unter den übrigbleibenden 42 Originalkugeln in dieser Gruppe entstanden die Gesamtverluste sowohl durch Ablation wie durch Verlust von geschmolzenem Glas. Acht kleine Kugeln von 11,7 mm mittlerem Durchmesser (Bereich von 9,4 bis 16 mm) verloren 82,1% ihres Gewichtes und lieferten acht kleine Linsen als Restkörper. 24 Kugeln von 16 mm mittlerem Durchmesser (Bereich 10 bis 35 mm) verloren während ihrer Umformung zu den 24 größeren Linsen 85% ihres Gewichtes, während die zehn größeren Kugeln, aus denen die Kerne entstanden, 83,8% ihres Gewichtes einbüßten. Insgesamt verloren die 42 Kugeln 84% des Tektitglases durch die kombinierten Prozesse der Ablation, des Schmelzabtropfens und des Abspringens von wirklich vorhandenem oder potentiell Schmelzwulstglas. Dies ist 16 bis 20% mehr als die Gesamtverluste, die die vollständigen Knöpfe erlitten, selbst wenn Prozentanteile des Schmelzwulstes abgezogen werden, und die Gründe dafür liegen nicht allein in den Variationen des Kieselsäuregehaltes oder des Gehaltes an inneren Bläschen, sondern müs-

sen in leichten Abweichungen des ursprünglichen Eintrittswinkels von Gruppen von Kugeln mit etwas verschiedenen R_B gesucht werden. Wie von Dr. D e a n R. C h a p m a n auseinandergesetzt wurde, hatten alle Australite am Anfang die gleiche Geschwindigkeit beim Eintritt in die Erdatmosphäre, sonst könnten sie nicht kosmischen Ursprungs sein (persönliche Mitteilung). Abweichende Beträge der Ablation ergeben sich, wenn die Originalkugeln klein genug sind oder wenn größere Originalkugeln auf die optimale Größe reduziert worden sind, um Schmelzwülste während Teilabschnitten ihrer atmosphärischen Bahn in einer Richtung (z. B. Fall nach unten) zu bilden. Dr. C h a p m a n zeigt ferner, daß die Bildung eines Schmelzwulstes das Frontalgebiet in der Flugrichtung vermehrt und damit das Abbremsen verstärkt, und so eine Erniedrigung der aerodynamischen Erhitzung bewirkt. Daraus ergibt sich wiederum, daß die Tiefe der Ablation beträchtlich geringer und der Gesamtgewichtsverlust erniedrigt wird. Zieht man weiterhin geringe Abweichungen des anfänglichen Eintrittswinkels in dem Größenbereich der hier betrachteten Kugeln (Gesamtbereich der ursprünglichen Durchmesser = $9\frac{1}{2}$ bis 60 mm) und dem flachen Flugbahnwinkel, den Dr. C h a p m a n bestimmte, in Betracht, so kann die absorbierte aerodynamische Wärme bemerkenswert verschieden und so verantwortlich für die verschiedene Ablation der Originalkugeln sein. Die moderne Forschung über den Wiedereintritt, wie sie von C h a p m a n (1960) auf das Australitproblem angewandt wird, verschafft so eine feste Grundlage für eine angemessene Erklärung, auf welchen Wegen und auf welche Art die ursprünglichen Tektitglaskugeln von derselben Eintrittsgeschwindigkeit zu solch verschiedenartigen Endprodukten wie vollständigen Knöpfen, größeren Linsen, kleinen Linsen, kleinen Knöpfen, diskusartigen Knöpfen und größeren Kernen umgeformt werden können. Dieselben Vorgänge, die im vorhergehenden beschrieben worden sind, haben die ursprünglichen Sphäroide, Hanteln und Rotationsapioide in ovale, boot-, tropfen-, kanoe- und hantelförmige Australitformen und ganz abweichende Formen umgewandelt.

Bei der Gruppe der 23 untersuchten vollständigen Knöpfe ist darauf hinzuweisen, daß noch eine weitere Unterteilung auf der Grundlage der Tiefe der Ablation und des prozentualen Volumenverlustes durch Ablation getroffen werden kann. So gehören: 1. die Exemplare 2, 5, 6, 8, 9, 12, 15, 18, 20 und 21 (Tab. 4) in eine Untergruppe, in der D_a angenähert 10 bis 16,5 mm ist. Die prozentualen Volumenverluste durch Ablation für diese Untergruppe liegen zwischen 51,5 und 75 0_0 . Ein weiterer Verlust durch Abziehen des Schmelzwulstvolumens würde 5 bis 11 0_0 ausmachen. 2. Die Exemplare 1, 3, 7, 11, 16, 17, 22 und 23 (Tab. 4) bilden eine Untergruppe mit D_a von 5,5 bis 7,9 mm, einen prozentualen Volumenverlust durch Ablation von 13 bis 29 0_0 und einen darauffolgenden Verlust durch Absplittern des Schmelzwulstes von 19 bis 33 0_0 . 3. Die Exemplare 4, 13, 14 und 19 (Tab. 4) setzen eine Untergruppe zusammen mit D_a

von 7,9 bis 10 mm, einem prozentualen Volumenverlust von 43,8 bis 50% und einem weiteren Verlust durch Wegführung des Schmelzwulstes von 11 bis 16%. Eine Ausnahme in dieser Einteilung ist das Exemplar Nr. 10, das nach seiner Da (= 8,3 mm) zu der Untergruppe 2. gestellt werden müßte, aber nach seinem prozentualen Volumenverlust (57,1%) in die Untergruppe 1. gehört. Abgesehen von diesem Beispiel gehen Variationen in der Tiefe der Ablation im allgemeinen parallel zu den Variationen bei den berechneten Volumenverlusten durch Ablation. Dies zeigt an, daß die Originalkugeln, die in Australitknöpfe mit vollständigen und vollkommen geformten Schmelzwülsten umgeformt wurden, ihr Glas mit leidlich regelmäßig fortschreitender Zunahme der Tiefe der Ablation in dem Gebiet des Staupunktes verloren, und daß Verluste aus den Äquatorialgebieten, wo die Schmelzwülste aufgebaut wurden, ein Minimum waren, verglichen mit den Verlusten aus der Äquatorialgegend von solchen Originalkugeln, die in Linsen oder Kerne umgebildet wurden. Drückt man dies in Prozentualwerten relativ zu den prozentualen Volumina der Originalkugeln aus, so ergibt sich (vgl. Tab. 4), daß die Australite, die größere Volumenverluste durch Ablation erlitten, verglichen mit den Gesamtverlusten durch Ablation und Schmelzwulstabsplitterung, später geringere zusätzliche prozentuale Volumenverluste in dem Fall des Schmelzwulstabspringens erlitten. Umgekehrt ausgedrückt, je geringer die Volumenverluste durch Ablation waren, um so größer waren die Verluste durch Schmelzwulstabsplittern.

Ganz allgemein zeigt die Untersuchung des Größenbereichs von Australitknöpfen mit Schmelzwulst (vgl. Tab. 1, 15 und 17), daß mit abnehmender Größe das Volumen des Schmelzwulstes relativ zu dem des linsenförmigen Kernes größer wird, bis die letzten Endformen, wie die kleinen diskusartigen Australitknöpfe, nur noch geringe Spuren oder gar keine mehr von dem früheren Kern aufweisen. Solche Exemplare wurden zu dem Stadium der „fliegenden Schmelzwülste“ reduziert. Unter den größeren Formen von Port Campbell ist kein Anhaltspunkt dafür zu finden, ob sie in irgendeinem Stadium der aerodynamischen Erhitzung, der Ablation und der Abschmelzung jemals einen Schmelzwulst entwickelt haben.

Im Hinblick auf die neue Entwicklung der Methoden zur Berechnung der Wiedereintrittsphänomene (Chapman, 1960) und auf die Bedeutung, die Bestimmungen der Ablationsgeschwindigkeit von kieselsäurereichen Gläsern unter Laboratoriumsbedingungen und während Flugversuchen erlangt haben, muß man den relativ kleinen Variationen in den Dimensionen der Regionen um den Staupunkt auf der frontalen Oberfläche, die von den dem Staupunkt nächsten Fließwulst bei den vollständigen Australitknöpfen eingeschlossen werden, Beachtung schenken. Diese sind in der Tab. 20 mit den berechneten frontalen Gesamtarealen, projiziert in die Flugrichtung und den berechneten frontalen Arealen minus den frontalen Oberflächen der Schmelzwülste zusammengestellt.

Tab. 20. Dimensionen des durch den ersten Fließwulst eingeschlossenen Gebietes um den Staupunkt, Gesamtgebiet der Vorderfläche, Gebiet des linsenförmigen Teils und Werte für die aerodynamische Erhitzung für 23 vollständig erhaltene Australitknöpfe von Port Campbell (Nr. 1 bis 23, zusammengestellt gemäß der Anordnung in Tab. 1)

Nummer	Dimensionen des von dem 1. Fließ- wulst ein- geschlossenen Gebietes (cm)	Gesamtgebiet der Vorder- fläche (ein- schließlich Schmelzwulst) (cm ²)	Gebiet der Vor- derfläche des linsenförmigen Kerns (ohne Schmelzwulst) (cm ²)	Werte für die aerodynamische Erhitzung
1	1,0 × 0,9	6,7	4,1	0,86
2	1,7 × 1,7	7,4	4,9	0,86
3	1,45 × 1,35	5,8	3,7	0,92
4	1,2 × 1,2	6,7	4,3	0,88
5	1,5 × 1,3	7,0	4,5	0,87
6	1,4 × 1,3	7,0	4,6	0,90
7	1,2 × 1,2	5,1	3,0	0,94
8	1,5 × 1,35	6,5	4,0	0,86
9	1,3 × 1,2	6,1	3,7	0,89
10	1,1 × 1,1	5,4	2,9	0,86
11	1,2 × 1,2	5,0	2,8	0,92
12	1,2 × 1,2	6,0	3,5	0,87
13	1,35 × 1,2	5,4	3,1	0,89
14	1,1 × 1,1	5,4	3,2	0,91
15	1,4 × 1,4	6,3	4,0	0,90
16	0,9 × 0,9	4,7	2,6	0,96
17	1,0 × 1,0	4,8	2,8	0,97
18	1,2 × 1,2	5,7	3,4	0,89
19	1,4 × 1,4	4,9	2,9	0,96
20	1,3 × 1,2	5,3	3,1	0,93
21	1,3 × 1,2	5,3	2,9	0,86
22	1,2 × 1,0	3,5	1,4	1,09
23	1,2 × 1,2	3,6	1,4	0,96
Bereich	0,9 × 0,9 bis 1,7 × 1,7	3,5 bis 7,4	1,4 bis 4,9	0,86 bis 1,09
Mittel	1,3 × 1,2	5,6	3,3	0,92*

Ein Vergleich der Dimensionen des von dem ersten Fließwulst hinter dem Staupunkt umgrenzten Gebietes (Tab. 20) mit den Durchmessern und den Dicken der Knöpfe (Tab. 1) zeigt, daß das Exemplar mit dem größten Durchmesser und der zweitgrößten Dicke (Nr. 2) den größten Durchmesser des Gebietes um den Staupunkt besitzt. Es hat auch den zweitgrößten R_F -Wert (Tab. 2). Jedoch haben Exemplare mit dem kleinsten Durchmesser und dem geringsten R_F -Wert (Nr. 22 und 23) keines-

falls den kleinsten Durchmesser des Gebietes um den Staupunkt, den ein Exemplar von mittlerer Dicke (Nr. 16) aufweist.

Die berechneten, in die Flugrichtung projizierten Vorderflächengebiete sind in der Tab. 20 zusammengestellt, um die Unterschiede zu zeigen, die sich ergeben, wenn die Schmelzwülste verlorengehen. Diese Gebiete wurden auf der Grundlage, daß sie äquivalent der Fläche einer glatten Kugelkappe ($2\pi rh$) seien, berechnet. Die Ergebnisse jedoch können nur angenähert sein im Hinblick auf die Fließwülste auf den Vorderflächen und weil die Krümmung der Vorderflächen der kreisförmigen Schmelzwülste nicht immer die gleiche ist wie die der linsenartigen Kerne. Die Resultate zeigen, daß die frontalen Gebiete der vollständig erhaltenen Knöpfe wegen des Vorhandenseins der Schmelzwülste größer sind. Dr. Chapman konnte darlegen, daß dies zu einer Reduzierung der aerodynamischen Erhitzung infolge einer verstärkten Abbremsung durch ein vergrößertes Frontalgebiet führt (das wohlbekannte Prinzip hinter ballistischen kegelförmigen Konstruktionen). Aus diesem Grund kann erwartet werden, daß die Tiefe der Ablation bei vollständigen Knöpfen geringer als bei Linsen und Kernen ist. Dies wird bestätigt durch einen Vergleich der Da-Werte in den Tab. 3, 9 und 13, in der die größeren Linsen, deren Größe ungefähr mit der der linsenförmigen Teile der vollständigen Knöpfe mit noch erhaltenen kreisförmigen Schmelzwülsten übereinstimmt, ein mittleres Da haben, das das 2 mm größer als das der vollständigen Knöpfe ist. Da-Werte für die Kerne sind gerade $2\frac{3}{4}$ mal größer als die für vollständige Knöpfe und fast doppelt so groß wie die der größeren Linsen. Die Gesamtfrentfläche für die Kerne, in die Flugrichtung projiziert, liegt in einem Bereich von 7,0 bis 21,7 cm², im Mittel 11,8 cm². Dieses Mittel ist gerade das Doppelte dessen für die vollständigen Knöpfe und das $3\frac{1}{2}$ fache ihrer linsenförmigen Kerne. Die Werte für die aerodynamische Erhitzung zeigen für die 23 vollständigen Australitknöpfe einen relativ begrenzten Bereich. Diese aerodynamische Erhitzung ist umgekehrt proportional zur Quadratwurzel des Krümmungsradius der vorderen Oberfläche (R_F) der vollständigen Knöpfe (persönliche Mitteilung von Dr. Chapman).

Der Bereich der Werte für das spez. Gewicht der 23 vollständigen Knöpfe von 2,373 bis 2,429 zeigt an, daß ihr SiO₂-Gehalt von 77% bis herab zu 73% reicht. Der mittlere SiO₂-Gehalt der Reihe ist 74,5%. Dies steht in gutem Einklang mit der Empfindlichkeit gegenüber der Ablation, denn einige vollständige Knöpfe mit geringerer Ablationstiefe (vgl. Tab. 3) haben größere SiO₂-Gehalte als solche mit größerer Ablationstiefe, wie es eine Gegenüberstellung der Nr. 1, 11, 16, 22 und 23 mit den Nr. 2, 8, 12, 20 und 21 zeigt. Für die anderen Exemplare sind diese Beziehungen jedoch nicht so einfach. In der Tat, wenn die Beziehungen zwischen den aus den spez. Gewichten abgeleiteten SiO₂-Gehalten mit den Ablationstiefen für die gesamte hier untersuchte Reihe (vollständige Knöpfe, größere Linsen, kleinere Linsen, kleine Knöpfe und Kerne) ver-

glichen werden, zeigt sich, daß angenähert 45 Exemplare mit SiO_2 -Gehalten von etwa 73 bis 74,5% eine Ablationstiefe von 0,4 bis gerade über 3,8 cm aufweisen, so daß noch andere Faktoren (z. B. Gehalt an winzigen Bläschen, Variationen im spez. Gewicht des ablatierten Glases, leichte Unterschiede in dem ursprünglichen Eintrittswinkel usw.) diese Beziehungen beeinflussen haben müssen. Es gibt jedoch eine ziemlich klare Beziehung zwischen der prozentualen Glasmenge, die durch Ablation längs der polaren Achse der Originalkugel verloren ging, und dem Originaldurchmesser, denn Zunahmen in prozentualen Verlusten von Da stehen im großen und ganzen im Einklang mit größeren Werten für den Durchmesser. So entspricht ein 35proz. Verlust von Da einem Originaldurchmesser von 16 bis 17 mm der Kugeln, aus denen die vollständigen Knöpfe gebildet wurden, und dieser Da-Verlust steigt auf 60% der Originalkugeln in der Gruppe, die einen ursprünglichen Durchmesser von über 24 mm hatte.

Die Beziehungen zwischen dem SiO_2 -Gehalt und der Ablationstiefe für die größeren Linsen, die kleineren Linsen, die kleinen unvollständig erhaltenen Knöpfe und die Kerne sind komplizierter und zeigen eine größere Variabilität, als dies bei der Gruppe der vollständigen Knöpfe der Fall ist. Für die größeren Linsen reicht der berechnete SiO_2 -Gehalt von 69,5 bis 82%, und die Tiefe der Ablation von 0,4 bis 3,05 cm. Für die kleineren Linsen sind diese Werte 70 bis 78,5% und 0,49 bis 1,1 cm, für die Kerne 70 bis 74% und 1,0 bis 3,85 cm, und für die kleinen unvollständigen Knöpfe 70 bis 76,5% und 0,37 bis 3,12 cm. Die Mittelwerte sind für die größeren Linsen 74,5% und 1,15 cm, für die kleineren Linsen 74% und 0,68 cm, für die Kerne 73% und 2,25 cm und für die kleinen unvollkommenen Knöpfe 73,5% und 1,15 cm. Indessen zeigen Einzelwerte in diesen Gruppen ähnliche Ablationstiefen für ähnliche SiO_2 -Gehalte, andere dagegen beträchtlich verschiedene Ablationstiefen für ähnliche SiO_2 -Gehalte. Eine der größeren Linsen z. B. mit einem SiO_2 -Gehalt von 82% hat eine Ablationstiefe von 0,8 cm, während eine andere mit 80% SiO_2 eine Ablationstiefe von 1,35 cm hat. Diese Beispiele dienen dazu, den Grad der Vielfalt in den Beziehungen zwischen den verschiedenen Endprodukten der durch Ablation veränderten Kugeln aus Tektitglas und den Prozessen, die zu diesen Veränderungen geführt haben, noch einmal zu betonen.

Literatur

- Baker, G., Tektites from the Sherbrook River district, east of Port Campbell. Proc. Roy. Soc. Vic. **49** (2), 165—177 (1937).
 Baker, G., Some australite structures and their origin. Min. Mag. **25**, 487—494 (1940).
 Baker, G., Curvature — size relationships of Port Campbell australites. Proc. Roy. Soc. Vic. **67**, 165—219 (1955).
 Baker, G., Tektites. Mem. nat. Mus. Vict. **23**, 5—313 (1959).
 Baker, G., Einige Erscheinungen des Ätzverhaltens der Australite. Chem. d. Erde **21** (1961 a).

- Baker, G., A complete oval australite. *Proc. Roy. Soc. Vic.* **74** (1), 47—54 (1961 b).
 Baker, G., and Forster, H. C., The specific gravity relationships of australites. *Am. J. Sci.* **241**, 377—406 (1943).
 Chapman, D. R., Recent re-entry research and the cosmic origin of tektites. *Nature* **188**, 353—355 (1960).

Dr. George Baker, Parkville Nr. 2, Victoria, Australia, University of Melbourne.

Tafelerklärungen

Tafel XIV

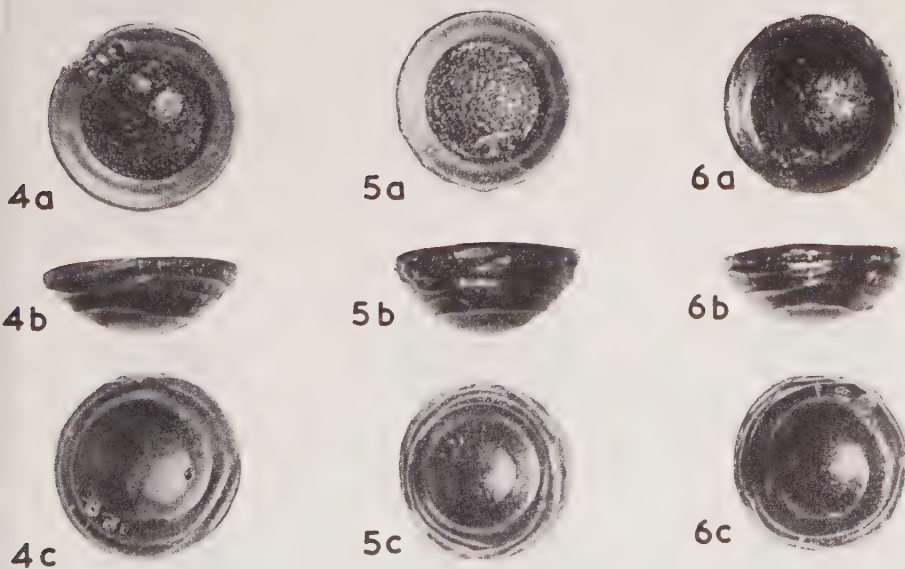
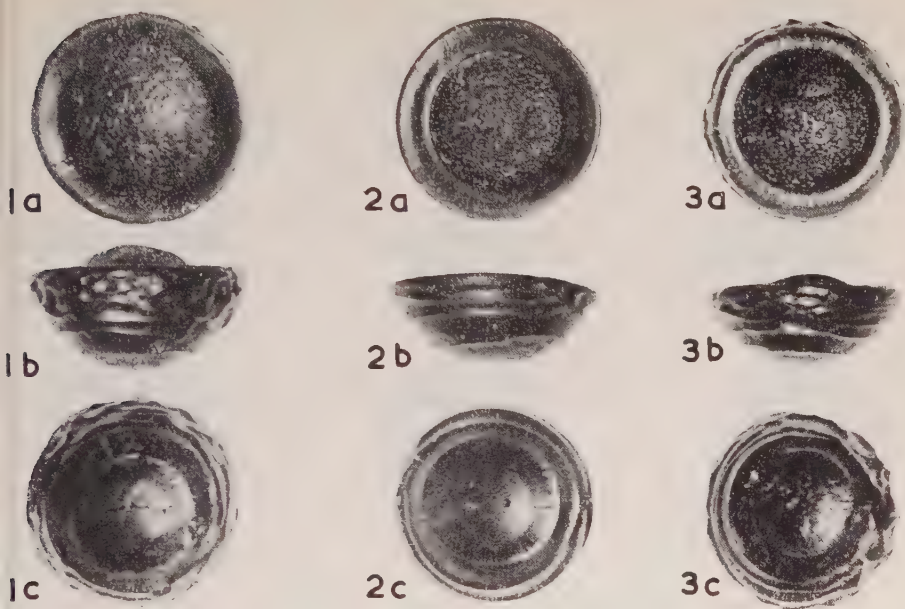
Vollständige Australitknöpfe von Port Campbell, Südküste des westlichen Victoria, Australien. — Linsenförmige Kerne von kreisförmigen Schmelzwülsten umgürtet. 1 a bis 6 a = Rückansicht; 1 b bis 6 b = Seitenansicht; 1 c bis 6 c = Vorderansicht. Schwach vergrößert. Nr. 1 von einer entblößten Zone an der Kliffkante, $2\frac{3}{4}$ Meilen ESE vom Ort Port Campbell. Nr. 3 und 6 desgleichen, $2\frac{1}{4}$ und $3\frac{1}{4}$ Meilen ESE des Ortes. Nr. 2, 4 und 5 von der Oberfläche eines alten Weges, $\frac{3}{4}$, $4\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ Meilen östlich des Ortes.

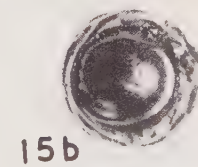
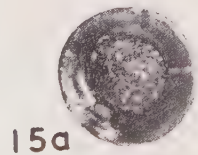
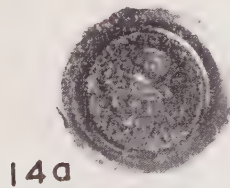
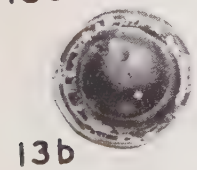
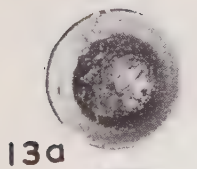
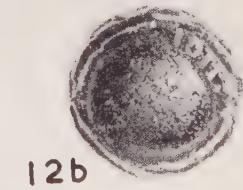
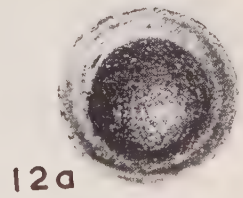
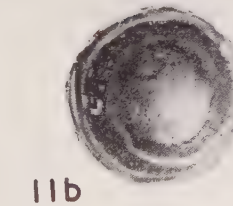
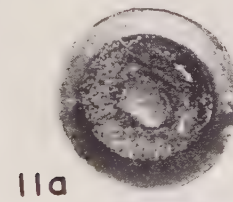
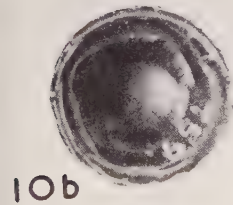
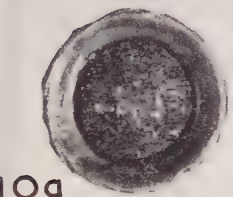
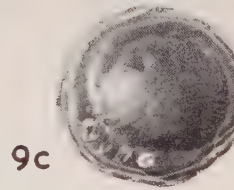
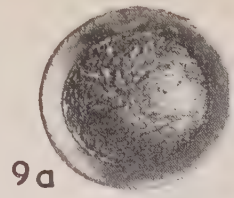
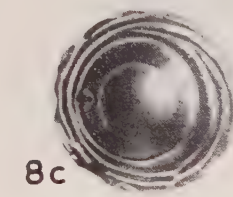
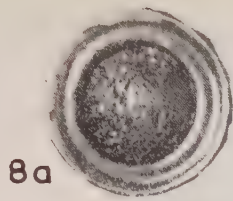
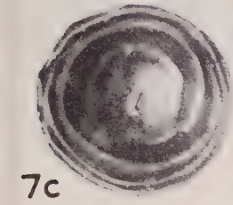
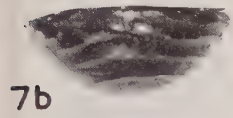
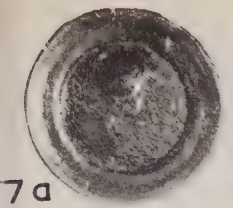
Tafel XV

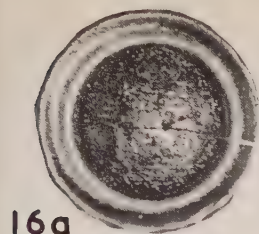
Vollständige Australitknöpfe von Port Campbell, Südküste des westlichen Victoria, Australien, mit einer vollständigen ovalen Form mit Schmelzwulst (Nr. 9), die aus einem Sphäroid hervorgegangen ist, zum Vergleich mit den kreisrunden Knöpfen, die von Kugeln stammen. Linsenartige Kerne mit kreisförmigen Schmelzwülsten. Schwach vergrößert. 7 a bis 15 a = Rückansicht; 7 b bis 9 b = Seitenansicht; 7 c bis 9 c und 10 b bis 15 b = Vorderansicht. Nr. 7, 9, 14 und 15 von einer entblößten Zone an der Kliffkante, $2\frac{3}{4}$, $3\frac{1}{4}$ und $5\frac{1}{2}$ Meilen ESE und 3 Meilen WSW des Ortes. Nr. 8 und 10 von borrow pits (s. Tab. 1), $3\frac{1}{4}$ Meilen ESE und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Meilen E des Ortes. Nr. 11 und 12 von kleinen Schluchten. $5\frac{1}{2}$ und $3\frac{3}{4}$ Meilen ESE vom Ort. Nr. 13 von der Oberfläche eines alten Weges, $3\frac{1}{2}$ Meilen ESE des Ortes.

Tafel XVI

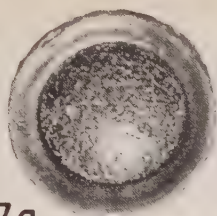
Vollständige Australitknöpfe von Port Campbell, Südküste des westlichen Victoria, Australien. Linsenförmige Kerne von kreisförmigen Schmelzwülsten umgürtet. Schwach vergrößert. 16 a bis 24 a = Rückansicht; 16 b bis 24 b = Vorderansicht. Nr. 16, 17, 18, 19, 20 und 24 von einer entblößten Zone an der Kliffkante, $2\frac{3}{4}$, $2\frac{3}{4}$, $2\frac{3}{4}$, 6, $3\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{2}$ Meilen ESE vom Ort. Nr. 21 und 22 von kleinen Schluchten, $2\frac{1}{2}$ und $5\frac{3}{4}$ Meilen ESE des Ortes. Nr. 23 von der Oberfläche eines alten Weges, $4\frac{1}{2}$ Meilen ESE des Ortes.



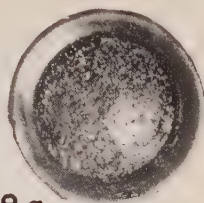




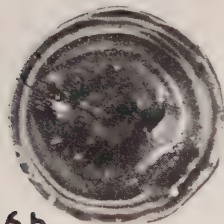
16a



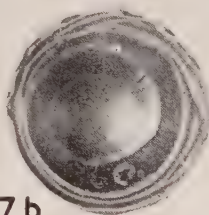
17a



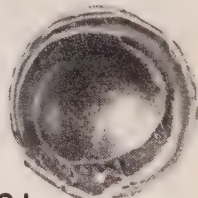
18a



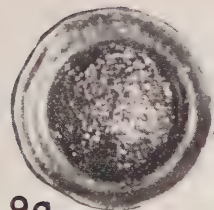
16b



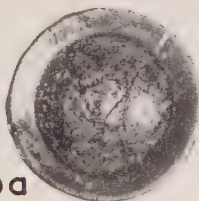
17b



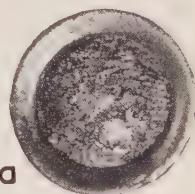
18b



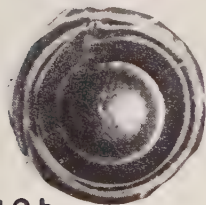
19a



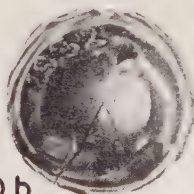
20a



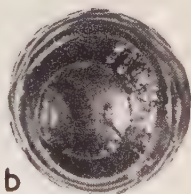
21a



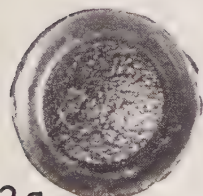
19b



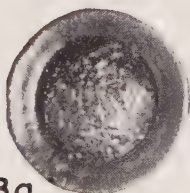
20b



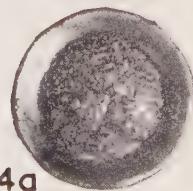
21b



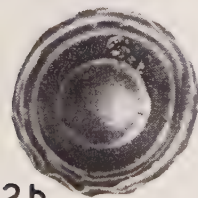
22a



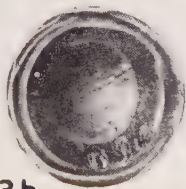
23a



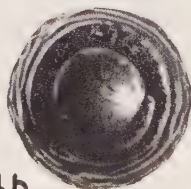
24a



22b



23b



24b

[Aus der Ungarischen Geologischen Anstalt, Budapest]

Hydrohalloysit (Hydroendellit?!), ein neues Mineral der Halloysitgruppe aus dem Mátra-Gebirge (Ungarn) und von Baia Mare (Nagybánya) in Rumänien

Von **J. Erdélyi**, Budapest

Mit 3 Abbildungen im Text

Um die Benennung der zur Halloysitgruppe gehörigen Mineralien herrschen in letzter Zeit chaotische Verhältnisse. Die Benennung Halloysit wurde zuerst 1826 von Berthier für ein Mineral verwendet, welches er für amorph erachtet hatte und dessen Zusammensetzung annähernd $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ war. Das Mineral wurde nach Omalius d'Halloy (1707—1781) benannt, der es, nach den Aufzeichnungen, zum erstenmal beobachtet hatte (1). Ross und Kerr (2), dann Hofmann-Endell-Wilm (3), endlich Mehmel (4) beschäftigten sich mit ihm am Anfang der 1930er Jahre und wiesen durch röntgenographische Untersuchungen nach, daß das Material kristallin, aber nicht einheitlich, sondern meistens ein Mineralgemisch ist, was aus einem Material höheren Wassergehaltes ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5[\text{OH}]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und aus einem Mineral mit niedrigerem Wassergehalt ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5[\text{OH}]_1$) besteht. Der Basisabstand des ersten ist etwa 10 Å, der des zweiten etwa 7 Å. Das letztgenannte wurde wegen seines niedrigeren Wassergehaltes Meta-halloysit genannt. Seitdem beschäftigten sich zahlreiche Forscher mit den beiden Mineralien. Ohne ausführliche Besprechung des ausgedehnten Schrifttums weisen wir nur auf einige zusammenfassende Arbeiten hin (5—8). Halloysit wurde von amerikanischen Forschern [Alexander, Faust, Hendriehs, Insley (9)] zu Ehren Kurt Endells, Professor der Technischen Hochschule zu Berlin, Endellit genannt. Die Benennung Endellit aber wurde von dem IV. Internationalen Kongreß der Bodenforschung einstimmig abgelehnt¹⁾.

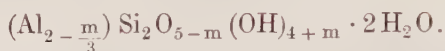
Gleichfalls wurde die Benennung Endellit auf der Clay-Minerals Tagung in Cambridge 1956 vom „Nomenclature Sub-Comitee of Clay Minerals Group“ abgelehnt (10).

¹⁾ Siehe Bull. Franç. Min. et Crist. **73**, 487 (1950).

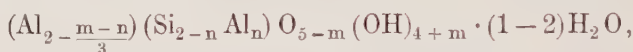
Zur Zeit gültige Benennungen sind: 1. Metahalloysit, 2. Halloysit. Die abgelehnten Benennungen dem Gesagten entsprechend: 1. Halloysit, 2. Hydrohalloysit (Hydrated Halloysit), 1. Halloysit; 2. Endellit.

Das Ziel dieser Arbeit ist, jenes Mineral der Halloysitgruppe zu besprechen, welches in tetraedrischer Koordination HO-Gruppen enthält, und so kann man nur dieses Mineral rechtmäßig, ähnlich dem Hydromuskovit, Hydroantigorit (13) usw., Hydrohalloysit nennen. Einige amerikanische Autoren verwenden aber zur Bezeichnung des Halloysits auch in den letzten Zeiten die Benennungen Hydrohalloysit und Endellit [siehe Paul F. Kerr (11) und Fred L. Pundsack (12)]. Die hier zu besprechenden Angaben entscheiden aber die Frage endgültig.

Im folgenden nennen wir Metahalloysit das Mineral $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Halloysit hat die Formel $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Hydrohalloysit schließlich enthält tetraedrisch koordinierten HO-Überschuß und seine allgemeine Strukturformel ist im Sinne unserer strukturellen Regeln, die wir bezüglich der Hydroglimmer abgeleitet haben (13):



Das nicht koordinierte Wasser findet man mit weniger als zwei Molekülen dann, wenn das Mineral eine Metahalloysit-Beimengung enthält. Befindet sich eine Si \rightarrow Al-Substitution im Mineral, dann verändert sich die Formel ein wenig:



wo m der tetraedrisch koordinierte HO-Überschuß ist und n die Zahl jener Al-Atome, die an die Stelle der Si-Atome getreten sind.

Es ist möglich, daß mehrere der bekannten Halloysite Hydrohalloysit enthalten, und so bilden sie ein Gemenge von Metahalloysit, Halloysit und Hydrohalloysit. Darauf verweist auch die schwach^a Endothermkrümmung, die in dem DTA-Diagramm einiger Halloysite um 900° wahrnehmbar ist [siehe (5, S. 219)]. Diese Frage wäre durch weitere Untersuchungen zu klären. Es ist bekannt [siehe (5, S. 118)], daß die Wasserabgabe des Halloysits zwischen 100° und 400° stufenweise verläuft (2, 14) und von der Größe der Poren abhängt. Nach unseren Messungen entweicht das Adsorptions- und Zwischenschichtwasser beim Mátraer Material bis 150° vollständig, während dies beim Material von Baia Mare (Nagybánya) nur bis 300° der Fall ist. Oberhalb 300° beginnt das koordinierte Wasser zu entweichen. Zwischen 400° bis 700° entweicht das gesamte oktaedrisch koordinierte Wasser, wie dies auf Grund der differential-thermischen Kurven klar festzustellen ist, während die Entweichung des tetraedrisch koordinierten Wassers nur oberhalb 900° geschieht. Dementsprechend wurde das dreierlei Wasser in den Analysen bis 150° (Mátra), beziehungsweise bis 300° (Baia Mare), bis 700° und bis zu 1000° in drei Intervallen gemessen.

Nach diesen Erörterungen kehren wir zu der ausführlichen Besprechung der Hydrohalloysite vom Mátra-Gebirge und Baia Mare (Nagybánya) zurück.

Chemische Analyse

I. Das Mineral van Baia Mare (Nagybánya) wurde nach der Original-etikette des Stückes im Jahre 1913 von M. Pálffy gesammelt. Die Fundortangaben des Stückes sind: Nagybánya (Baia Mare), Veresviz (Rotwasser), III. Calasanti-Gang, I. Horizont, 13. Rolle. Das Stück ist derb, porzellanartig, weiß, mit dichter gelblicher Kruste (Metahalloysit). Das Material ist weich ($H = 1,5$), mit muscheligen Bruch. Das spezifische Gewicht (in Dioxan gemessen) = 2,35, also höher als das des Halloysits (2,1—2,2), aber niedriger als das des Metahalloysits (2,58—2,60). Dies zeigt, daß ein bedeutender Teil des Minerals sich schon in Metahalloysit umgewandelt hat. Theoretisch ist das spezifische Gewicht des Hydrohalloysits niedriger als das des Halloysits (ungefähr 1,9, siehe später). Die Halloysite verwandeln sich, wie es bekannt ist, schon an freier Luft langsam in Metahalloysit. (Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes verwendeten wir kein aus dem Inneren des Stückes genommenes frisches Material, um jenes zu wichtigeren Untersuchungen aufzubewahren, sondern solche Bruchstücke, die schon mehrere Wochen lang an freier Luft gestanden sind.) Der mittlere Brechungsindex des Minerals von Baia Mare: $n = 1,537$ entspricht dem Halloysit und ist niedriger als der des Metahalloysits. (Der mittlere Brechungsindex des Mátrarer Minerals = 1,542.) Der Brechungsindex des Metahalloysits (6) = 1,549—1,551 und des Halloysits (6) = 1,528—1,542.

Analysenwerte Analytiker (V e r a T o l n a y):

SiO ₂	42,16%	
TiO ₂	s. schw. Sp.	
Al ₂ O ₃	36,86%	
Fe ₂ O ₃	0,09%	
MnO	—	
MgO	—	
CaO	0,15%	
Na ₂ O	Sp.	
K ₂ O	Sp.	
H ₂ O (bis 150°)	6,03%	} 6,88%
H ₂ O (150—200°)	0,04%	
H ₂ O (200—300°)	0,81%	
H ₂ O (300—700°)	12,94%	
H ₂ O (700—1000°)	0,67%	
CO ₂	—	
P ₂ O ₅	0,24%	
Summe:	99,99%	

Mit der Entwässerung der Halloysite beschäftigten sich Ross und Kerr (2), sowie Nutting (14). Nach ihrer Meinung entweicht der

größte Teil des Zwischenschichtwassers, sowie des Porenwassers bis 100°. Dieser Wasserverlust geschieht teils schon bei Zimmertemperatur. Unsere in der Analyse mitgeteilten Messungen bestätigen, daß das Adsorptions- und Zwischenschichtwasser aus unseren beiden Mineralen bei Temperaturen von 150—300° vollständig entweichen. Beim Material von Baia Mare (Nagybánya) ist die Wasserabgabe zwischen 150—200° nur 0,04 ~ 0,00%. Oberhalb 200° beginnt eine neuere Wasserabgabe. Die Temperatur des Entweichens des nicht koordinierten Wassers hängt von der Größe der Poren des Materials ab. Das oktaedrisch koordinierte Wasser entweicht nach unseren Messungen und Rechnungen bei Temperaturen von 300—700°, was mit den bisherigen Kenntnissen im Einklang steht (2, 14; siehe auch unsere auf die Ionenzahlen bezüglichen Berechnungen). Bis 1000° entweicht das gesamte koordinierte Wasser. Das oberhalb 700° entweichende Wasser entspricht aber dem tetraedrisch koordinierten Wasser. Bezüglich der kleinen, um 900° wahrnehmbaren Endothermkrümmung der DTA-Kurve (siehe später) konnten die Forscher bisher keinen bestimmten Standpunkt einnehmen. Nach unseren Messungen und Berechnungen entspricht diese dem tetraedrisch koordinierten HO-Überschuß [siehe (5, S. 219)].

Vor der Berechnung der Struktureinheit haben wir von den Analysenangaben beim Material vom Mátra-Gebirge das unter 150° entweichende Wasser und das CaO und P₂O₅, die einer Apatitverunreinigung entsprechen, beim Material von Baia Mare das unterhalb 300° entweichende Wasser, ferner 0,15% CaO und 0,24% P₂O₅ weggelassen (0,24% P₂O₅ entspricht 0,19% CaO als Apatit berechnet, obwohl möglich ist, daß CaO und P₂O₅ in Gelform, als Collophan vorhanden sind). Der Rest wurde auf 100% umgerechnet¹⁾.

Zuerst beschäftigen wir uns mit dem Material von Baia Mare (Nagybánya), zu dem Mátraer Mineral kehren wir später zurück. Die chemische Zusammensetzung des Materials von Baia Mare ist nach der Umrechnung:

SiO ₂	45,47%
Al ₂ O ₃	39,76%
Fe ₂ O ₃	0,10%
H ₂ O (300— 700°)	13,94%
H ₂ O (700—1000°)	0,73%
	<hr/> 100,00%

Die Analyse wurde in Atomprozenten geschrieben und die Ionenzahlen entsprechend dem Halloysit, auf Grund 9 (O + OH) berechnet.

¹⁾ Der Metahalloysitgehalt beeinflusst die Ionenzahl des koordinierten Wassers im wesentlichen nicht. Zuzufolge des geringen Allophangehaltes wird die Ionenzahl des Al und des Si ein wenig höher, also wird das koordinierte Wasser kleiner. Wie wir es später sehen werden, ist die Ionenzahl des gesamten koordinierten Wassers trotzdem höher als 4. Das tetraedrisch koordinierte Wasser ist also in Wirklichkeit größer als jene, welche die Strukturformel veranschaulicht.

Der Gang der Berechnung ist:

Atomprozente	Atomquotienten	Ionenzahlen (O + OH = 9)	
Si 21,26%	0,75672	1,946	} 2
Al 21,04%	0,77982	0,054	
Fe ³⁺ 0,07%	0,00122	1,952	} 1,955 Atom =
HO (300— 700°) . . . 26,31%	1,54693	0,003	
HO (700—1000°) . . . 1,37%	0,08022	3,979	} 4,183
O 29,95%	1,87183	0,204	
		4,815	} 9

Das oktaedrisch koordinierte Wasser (3,979) zeigt 0,021 Ion weniger als 4. Diese Differenz ist ein unbedeutender Versuchsfehler. Bei einer parallelen Analyse fanden wir nämlich für das bei 300—700° entweichende Wasser 14,08% und für das zwischen 700—1000° gemessene 0,55%. Die Ionenzahlen, die mit diesen letzten Angaben berechnet wurden, sind folgende:

HO (300— 700°)	4,019	} 4,188
HO (700—1000°)	0,169	
O	4,812	

Die Mittelwerte der vorigen und der letzteren Angaben sind:

HO (300— 700°)	3,999	} 4,186
HO (700—1000°)	0,187	
O	4,814	

Wir haben in einer früheren Mitteilung nachgewiesen (13), daß die Äquivalentzahl der oktaedrisch koordinierten Kationen bei den Hydrophyllosilikaten, wenn das Gitter keine Zwischenschicht enthält, soviel abnimmt, wieviel die tetraedrisch koordinierte HO-Überzahl aufweist, dagegen nimmt jene soviel zu, wieviel die Si → Al Substitution beträgt.

In vorliegendem Falle ist die Äquivalentzahl (Ladung) der Ionen der Oktaederschicht = 5,865 (unmittelbar berechnet). Da aber die maximale Äquivalentzahl je Struktureinheit 6 ist, wird die Berechnung sich folgenderweise gestalten: $6 - 0,187 + 0,054 = 5,867$. (0,187 ist der HO-Überschuß und 0,054 die Si → Al-Substitution.) Die nach zweierlei Berechnungen erhaltenen Äquivalentzahlen stimmen bis zur dritten Stelle vollkommen überein. Wir haben es hier also wirklich mit einem Hydrophyllosilikat zu tun. Die Struktureinheit ist, wenn man das Adsorptions-, Zwischenschicht- und Porenwasser außer acht läßt:



Das „Molekulargewicht“ aus dieser Strukturformel berechnet: $M = 257$.

Berechnet man das bis 300° entweichende Wasser, erhält man je Struktureinheit $1,10 \sim 1 \text{ H}_2\text{O}$. Das ist kleiner (ungefähr die Hälfte) als beim Halloysit. Das Mineral hat sich also auch hier teils in Metahalloysit

umgewandelt, und wir haben es hier mit einem Gemisch von Metahalloysit und Hydrahalloysit zu tun. Der obigen Strukturformel muß man also 1 H₂O hinzufügen, um jene Strukturformel zu erhalten, die der wirklichen Zusammensetzung des Minerals entspricht.

II. Der Mátraer Hydrohalloysit wurde vom Geologen Gy. Varga (Ungarische Geologische Anstalt) aufgefunden und zur Untersuchung dem Verfasser überlassen. Das Mineral kommt in der Nähe von Mátraháza in einem Einschnitt der Landstraße in der Spalte eines Andesits vor. Es ist eine sehr weiche ($H = 1-1,5$), fettig glänzende und sich anfühlende, beim ersten Betrachten an Schweizerit erinnernde, gekrümmt-faserige, schwach gelblich-grüne, anscheinend gelartige amorphe Masse. In ihrer Nähe ist der Andesit blasig-löcherig und hat sich äußerlich verändert; die Blasenräume sind z. T. mit diesem mineralischen Material ausgefüllt. Die größeren Einsprenglinge des Gesteines, Feldspäte, Pyroxene und Amphibole, sind teils verschwunden, und nur ihre Abdrücke sind zu sehen, teils haben sie sich pseudomorph in Hydrohalloysit verwandelt. Diese Erscheinungen sind Beweise des hier bei niedriger Temperatur verlaufenen hydrothermalen Vorganges, der sich auf Grund der Untersuchungen Nolls (15) und Folks (16) beim hohen Al- und niedrigem K-Gehalt unter 350° vollzogen hat. Das spezifische Gewicht des Minerals ist, wie in Baia Mare (Nagybánya), gleichfalls ein wenig höher (2,30) als das des Halloysits, woraus man auch hier auf bedeutende Metahalloysitbeimengung schließen kann. Der Brechungsindex ($n = 1,547$) entspricht, wie in Baia Mare, dem eines Halloysits.

Die Analyse wurde aus lufttrockenem Material angefertigt.

Analysenwerte (Analytiker Vera Tolnay):

SiO ₂	42,34%
TiO ₂	0,93%
Al ₂ O ₃	34,49%
Fe ₂ O ₃	1,55%
FeO	0,15%
MnO	Spur
MgO	Spur
CaO	0,21%
Na ₂ O	Spur
K ₂ O	Spur
H ₂ O (bis 150°)	8,11%
H ₂ O (150—700°)	12,81%
H ₂ O (700—1000°)	0,54%
P ₂ O ₅	0,04%
CO ₂	—
Summe:	100,27%

0,04% P₂O₅ der Analyse entspricht 0,03% CaO als Apatit berechnet. Diese Werte, sowie 0,03% TiO₂, der bei hydrothermalen Vorgängen gewöhnlich in Rutil-Form erscheint, wurden aus den Angaben der Analyse

weggelassen. Ebenfalls wurde auch die 8,11% nicht koordinierten Wassers weggelassen. Die restlichen Angaben wurden in 100% umgerechnet. Die Zusammensetzung des Minerals ist also (das nicht koordinierte Wasser vorläufig außer acht gelassen):

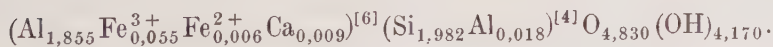
SiO ₂	45,99%
Al ₂ O ₃	37,46%
Fe ₂ O ₃	1,68%
FeO	0,16%
CaO	0,20%
H ₂ O (150—700°)	13,92%
H ₂ O (700—1600°)	0,59%
Summe:	100,00%

In ähnlicher Weise, wie vorher, berechneten wir die Ionenzahlen aus der Analyse, dem Halloysit entsprechend auf Grund 9 (O + OH):

Atomprozente	Atomquotienten	Ionenzahlen (O + OH=9)
Si 21,50%	0,76538	1,982
Al 19,83%	0,73488	1,903
Fe ³⁺ 1,18%	0,02109	0,055
Fe ²⁺ 0,13%	0,00227	0,006
Ca 0,14%	0,00349	0,009
HO (150—700°) . . 26,27%	1,54475	4,001
HO (700—1000°) . . 1,11%	0,06512	0,169
O 29,84%	1,86496	4,830

Betrachtet man diese Angaben, muß man feststellen, daß das Mineral irgendwelche fremde Mineralverunreinigungen, aller Wahrscheinlichkeit nach ein Montmorillonoid, enthält, in so geringer Menge, daß sie weder durch DTA noch durch Röntgenuntersuchung nachweisbar sind. Man kann auf diese Verunreinigungen nur aus dem geringen Ca und Fe²⁺ folgern, was aber auch die grünliche Farbe des Minerals vermuten läßt. Man kann die Bestandteile dieses begleitenden Minerals nicht absondern, aber da sie unbedeutend sind, kann man sie bei der Berechnung der Struktureinheit den Angaben der Struktureinheit anschließen.

Die Struktureinheit ist also:



Die Äquivalentzahl der Oktaederschicht (aus den Ionenzahlen unmittelbar berechnet) = 5,850. Die theoretische Äquivalentzahl (= 6) wurde durch den 0,170 HO-Überschuß der Tetraederschicht vermindert, hingegen durch die 0,018 Si → Al-Substitution vermehrt [siehe (13)]. Aus diesen Zahlen berechnet ist die Äquivalentzahl der Oktaederschicht: 6 — 0,170 + 0,018 = 5,848, was mit der unmittelbar berechneten genau übereinstimmt. Die strukturellen Regeln, die in einer unserer vorigen

Arbeiten festgestellt wurden (13), sind demnach auch hier gültig, und so haben wir es hier zweifellos mit einem Hydrophyllosilikat zu tun.

Das „Molekulargewicht“, das aus der Strukturformel berechnet wurde, stimmt mit dem des Minerals von Baia Mare beinahe genau überein ($M = 259$). Mit diesem berechneten wir das zur Struktureinheit gehörige nicht koordinierte Wasser. Das Ergebnis ist $1,006 \sim 1,00 \text{ H}_2\text{O}$, woraus ersichtlich ist, daß ein bedeutender Teil des Minerals sich auch hier in Metahalloysit umgewandelt hat. Wir haben also auch hier mit einem Mineralgemisch zu tun, was auch auf Grund des Röntgenbildes feststellbar ist. Das „Molekulargewicht“ mit diesem Wasser vermehrt ist also 277 (dasselbe beträgt beim Mineral von Baia Mare 275).

Differential-thermische Untersuchung

Die DTA-Aufnahme des Minerals von Baia Mare wurde von Agnes Székely, jene des Mátraer Minerals von Stephanie R. Sik gefertigt. Die Aufnahmen sind, obwohl denen des Halloysits und der „fireclay“-Mineralien ähnlich, doch von ihnen verschieden. An dem Diagramm des Materials von Baia Mare sind drei Endothermspitzen und eine Exothermspitze zu sehen. Die erste Endothermspitze tritt bei 100° auf, beim Halloysit und bei den „fireclay“-Mineralen dagegen um $140\text{—}150^\circ$ (17). Ihre Form ist nicht so scharf und jäh steigend wie beim Halloysit, sie ist eher ähnlich jener der „fireclay“-Mineralien¹⁾. Die Hauptendothermspitze ist um $580\text{—}600^\circ$, etwas höher, als beim Halloysit und bei den „fireclay“-Mineralien, obwohl diese Abweichung nach M. Földvári-Vogl nur aus der Anwendung des DTA-Schnellapparates herrührt. Die kleine, über 900° auftretende Endothermkrümmung zeigt — nach unserer Meinung — das Entweichen des tetraedrisch koordinierten HO-Überschusses an. Diese Krümmung ist im Diagramm des Materials von Baia Mare gut ersichtlich, beim Mátraer Material wird sie durch die bei 1000° auftretende, aber schon um 950° beginnende breite Exothermspitze vernichtet. Ähnliche Erscheinung fanden wir auch beim Hydroantigorit (13). Nach M. Földvári-Vogl rühren die kleinen, sich über 700° zeigenden Brechungen aus dem Wechseln der Temperatur des Schnellapparates her, aber die oberhalb 900° wahrnehmbare Krümmung ist größer als die beiden anderen kleinen Brechungen. Die kleine Endothermkrümmung, die man an der DTA-Kurve einiger Halloysite oberhalb 900° beobachten kann, ist aber schon längst bekannt [siehe 5, S. 219]. Bezüglich dieser kleinen Spitze hat sich ein bestimmter Standpunkt noch nicht ausgebildet. Die Exothermspitzen treten in unseren Aufnahmen bei 1000° bzw. über 1000° auf und sind, zufolge des Allophangehaltes, nicht so scharf, wie beim Halloysit üblich ist. Die Entstehung der Exothermspitze erklärt man durch die Bildung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dieses letztere

¹⁾ Die Ursache dieser Erscheinung ist aller Wahrscheinlichkeit nach der geringe Allophangehalt.

kann sich aber nur dann bilden, wenn schon das gesamte koordinierte Wasser des Minerals entwichen ist. Zwischen 700° und 1000° aber entweicht noch koordiniertes Wasser, was auch die analytische Wasserbestimmung bestätigt. Da aber bis 700° nach unseren Messungen (siehe auch die DTA-Kurve) das oktaedrisch koordinierte Wasser (40H) vollständig entwichen ist, kann das zwischen 700° und 1000° entweichende Wasser, das auch unmittelbar gemessen wurde, nur das tetraedrisch koordinierte Wasser sein, ausgenommen, wenn jenes von begleitenden Mineralien herrührt.

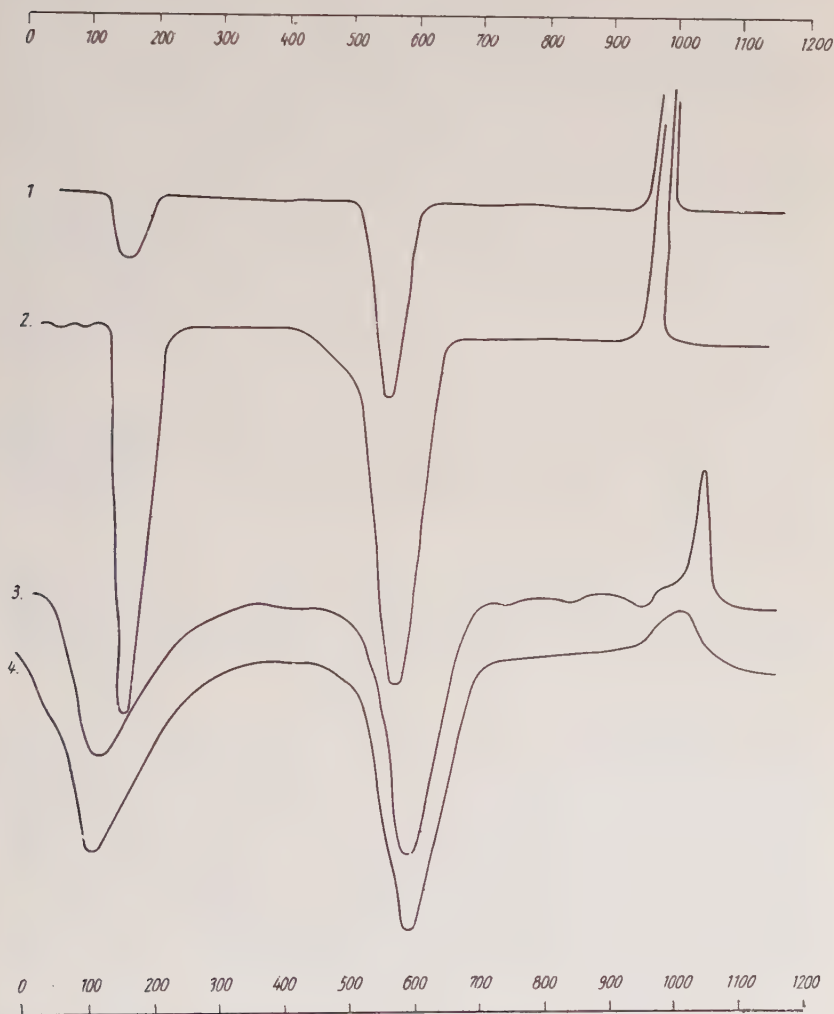


Abb. 1. 1. „Fireclay“-Mineral (18). 2. Halloysit, Eureka, Utah (6). 3. Hydrohalloysit, Baia Mare (Nagybánya) (Aufn.: Agnes Székely). 4. Hydrohalloysit, Mátra (Aufn.: Stephanie R. Sik)

Das Mineral von Baia Mare (Nagybánya) ist aber von fremden Tonmineral-Verunreinigungen vollkommen frei — Allophan und Metahalloysit außer acht gelassen —, was durch jede Angabe der Untersuchung bestätigt wurde. Auf Grund des Gesagten ist das oberhalb 900° entweichende koordinierte Wasser das tetraedrisch koordinierte Wasser des Hydrohalloysits. Zum Vergleich führen wir die DTA-Diagramme eines Halloysits, eines „fireclay“-Minerals, der Hydrohalloysite von Baia Mare und aus dem Mátra-Gebirge auf (Abb. 1).

Röntgenuntersuchung

Die Debeje-Scherrer-Röntgenaufnahmen der Hydrohalloysite vom Mátra-Gebirge und von Baia Mare hat Margarete N. Melles mit ungefilterter $\text{FeK}\alpha\beta$ -Strahlung angefertigt (10 MA, 40 KV, 9 h). Die gemessenen $d_{hkl} \text{ \AA}$ und Intensitätsangaben beider Mineralien enthält Tab. 1 nebst den Angaben eines Endellits (12) und des Metahalloysits (18) mitsamt den berechneten Angaben des Hydrohalloysits, sowie nebst den entsprechenden Indizes. Die β -Linien der ungefilterten $\text{FeK}\alpha\beta$ -Strahlung fallen mit den Hydrohalloysit-Reflexionen zusammen, demzufolge sind die Intensitäten dieser Linien höher, als dies bei den β -Linien überhaupt üblich ist, während jene sich bei den kleineren Intensitäten nicht bemerklich machen (siehe Tab. 1).

Das Mineral wird außer von Metahalloysit, Allophan und unbedeutenden Apatit-Verunreinigungen von keinem anderen fremden Mineral begleitet, was sich auch aus der gemeinsamen Auswertung des Röntgenbildes und der Analysenangaben ergibt. Wir teilen die Angaben der Auswertung mit:

1. Die Linien $d=2,829$ und $d=2,798$, die den 031- und 103-Reflexionen entsprechen, sind zwar auch mit den stärksten und mittelstarken Linien des Apatits zu vergleichen, aber die kaum einige zehntelprozentige Apatit-Verunreinigung kann keine selbständige Röntgenlinie geben.

2. Eine Montmorillonit-Verunreinigung wäre zwar auf Grund des Röntgenbildes anzunehmen, da die Linien $d=9,75$, $4,41$, $2,56$ zugleich die stärksten Linien des Montmorillonits sowie des Illits sind, aber da keine Alkalien sowie kein Mg und Ca unter den Analysenangaben von Baia Mare vorhanden sind, kann kein Montmorillonit zugegen sein. Aus denselben Gründen kann auch kein Illit und Glauconit vorhanden sein. Eine unbedeutende Menge des Ca ($0,2\% = 0,009 \text{ Ion}$) kommt nur in dem Mátraer Material vor. Hier wäre eine geringe Montmorillonit- oder besser Montmorillonoid-Verunreinigung anzunehmen.

3. Die $d=7,28$ und $d=4,86$ -Linien sind zwar mit den stärksten Linien des Pennins zu vergleichen, aber es fehlt das Mg in den Analysenangaben beider Mineralien. Chlorit-Verunreinigung ist also zufolge der Abwesenheit des Mg unmöglich.

4. Die $d=4,83$ -Linie ist zwar die stärkste Linie des Hydrargyllits, hätten wir aber hier eine Hydrargyllit-Beimengung, so müßte nicht nur ein HO-Überschuß, sondern auch ein Al-Plus in der Strukturformel auftreten, aber wie groß die Zunahme der HO-Ionen ist, so groß ist die Abnahme der Äquivalentzahl der Oktaederschicht (des Al, Fe^{3+}). Das Al ist also wenig, einen Überschuß gibt es nicht. Demzufolge mußten wir die Annahme der Hydrargyllit-Verunreinigung fallen lassen.

Die Tab. 1 ins Auge gefaßt, stellt es sich heraus, daß diese Linie (002) eine der wichtigsten Linien des Hydrohalloysits ist, und so sind alle im Schrifttum vorhandenen Halloysitdiagramm-Auswertungen, die die Linie $d=4,83$ als Hydrargyllit-Verunreinigung betrachteten, verfehlt. Man kann es nur dem Umstand zuschreiben, daß Hydrohalloysit bisher unbekannt war. Diese Linie fällt zugleich mit der β -Linie der Reflexion 110 ($d=4,445$) zusammen.

5. Die $d=2,83$ und $d=2,71$ sind zwar die stärksten Linien des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dies kam aber in der Natur noch nie vor. Eine Karbonat-Verunreinigung gibt es auf Grund der Analyse nicht.

6. Mehrere Linien der Materialien von Baia Mare (Nagybánya) und vom Mátra-Gebirge sind mit den schwächeren Linien des Nontronits zu vergleichen, aber die stärksten und mittelstarken Linien des Nontronits fehlen. Außerdem fehlen Mg, Ca und Na aus den Analysenangaben, die man im Falle einer Nontronit-Verunreinigung erhalten müßte. Ca ist nur im Mátraer Material in unbedeutender Menge nachzuweisen, wie früher erwähnt wurde. Hier wäre eine Nontronit-Verunreinigung möglich, was auch die grünliche Farbe des Minerals vermuten läßt, aber die Menge der Verunreinigung ist so gering, daß es durch Röntgenuntersuchung nachzuweisen unmöglich ist, deshalb muß man jene bei der Berechnung außer acht lassen. Diese angenommene Nontronit-Verunreinigung ist aber, aller Wahrscheinlichkeit nach, Ferrihalloysit (Ginzbugit), welcher durch sowjetische Autoren beschrieben (24), aber von amerikanischen Forschern bestritten wurde (25).

7. Die Linien der üblichen Verunreinigungen (Alunit, Diaspor) fehlen im Diagramm. Die Analyse vermochte kein Sulfat nachzuweisen. Auf Grund des Gesagten erhält das Material von Baia Mare (Nagybánya) keine fremde Tonmineral-Verunreinigung. Die strukturellen Angaben haben wir also aus dem reinen Material von Baia Mare berechnet.

Bei der Untersuchung des Minerals von Baia Mare stellte es sich heraus, daß jenes das Wasser, entsprechend der bekannten Eigenschaft der Halloysite, schon bei Zimmertemperatur rasch verliert und sich in Metahalloysit verwandelt. In der Tab. 1 werden drei Röntgenaufnahmen von dem Material von Baia Mare mitgeteilt. Das ursprüngliche Mineralstück wurde 1913 gesammelt. An diesem etwa faustgroßen Stück hat sich eine beinahe $\frac{1}{2}$ cm dicke, dichte Metahalloysit-Kruste seit jener Zeit gebildet, die den weiteren Wasserverlust des Inneren des Stückes

Tabelle I

Baia Mare (Nagybánya)				Mátra		Hydrohalloysit (berechnet aus den Angaben von Baia Mare)			Endellit (12)		Metahalloysit (berechnet, 12)	
1. Aufnahme	2. Aufnahme	3. Aufnahme										
d _{hkl}	I	d _{hkl}	d _{hkl}	I	d _{hkl}	I	d _{hkl}	Indizes	d _{hkl}	I	d _{hkl}	In-dizes
11,6	4	—	—	—	—	4	(11,6)	(00 I)	—	—	—	—
9,75	6	9,80	3	3	10,00	3	9,75	001	10,14	s. st.	—	—
7,28	2	—	—	2	—	2	—	—	—	s. st.	7,20	001
4,86	2	4,85	2	1	4,84	1	4,87	002 (110 β)	—	—	—	—
4,39	7	4,40	6	8	4,41	8	4,45 4,445 4,276	020 110 012	4,39	st.	4,451	02 11
2,829	1	2,825	0,5	—	—	—	2,838	031 (200 β)	—	—	—	—
—	—	—	—	1	2,798	1	2,802 2,797	122 103	—	—	—	—
2,556	2	2,561	3	7	2,561	7	2,568 2,565	130 200	2,55	m.	2,570	20 13
2,362	1	2,365	1	—	—	—	2,368	123	—	—	—	—
—	—	—	—	3	2,338	3	2,351	014	2,34	sch.	—	—
2,229	0,5	—	—	—	—	—	2,236 2,234 2,233 2,225	104 212 202 040	—	—	2,225	04 22
							—	—	—	s. sch.	—	—

1,847	0,5	—	—	1,848	1	—	—	1,847	105 (240 β)	—	—	—	—	—	—	—	—
1,682	1	1,683	1	1,679	3	1,681	2	1,836	043	1,689	233	1,682	150	1,681	240	1,679	310
1,624	1	1,619	1	1,629	3	1,626	2	1,625	006	1,629	035 (126 β)	—	—	—	—	—	—
1,484	3	1,490	5	1,480	8	1,482	6	1,482	060	1,484	330 (107 β)	1,48	m.	1,484	s. st.	33	06
—	—	—	—	1,411	0,5	—	—	1,410	252 (400 β)	—	—	—	—	—	—	—	—
1,358	0,5	—	—	1,353	0,5	—	—	1,358	107	1,356	340 (170 β)	—	—	—	—	—	—
1,283	1	1,284	1	1,281	3	1,284	2	1,284	260	1,283	400	1,28	sch.	1,285	m.	40	26
1,232	1	1,237	2	1,228	3	1,232	2	1,234	170	1,233	(350)	1,23	s. sch.	1,234	m.	42	35
								1,232	(217)	1,232	420					17	
								1,230	072								

verhindert hat. Zur Aufnahme 1 wurde eine Probe aus dem Inneren des entzweigebrochenen Stückes genommen. Prof. St. N á r a y - S z a b ó war so freundlich, nach einem halbjährigen Stehen des Materials an freier Luft, zwei Röntgendiffraktometer-Aufnahmen aus einem kleineren Splitter dieser Probe zu verfertigen. Aus den Aufnahmen ist festzustellen, daß das Mineral sich innerhalb eines halben Jahres vollständig in Metahalloysit umgewandelt hat. An diesen zwei Aufnahmen sind überwiegend die bekannten Linien des Metahalloysits zu beobachten. Einige Linien sind aber nicht für Metahalloysit, sondern nur für Hydrohalloysit zu indizieren. Faßt man aber die sogenannten Metahalloysit-Linien ins Auge, so stellt es sich heraus, daß diese Linien zugleich Hydrohalloysit-Reflexionen sind, und die gemessenen Angaben stimmen mit den berechneten Linien des Hydrohalloysits genauer überein als mit den bekannten Linien des Metahalloysits.

Bei der Untersuchung der Intensitäten stellt es sich heraus, daß nur jene Linien mit größerer Intensität erscheinen, die mit den bekannten Linien des Metahalloysits zusammenfallen. So verstärken diese Linien einander. Die beiden Aufnahmen von Prof. N á r a y - S z a b ó stellt die Tab. 2 mitsamt den entsprechenden d_{hkl} -Angaben und Indizes des Metahalloysits und Hydrohalloysits dar.

Die zweite Aufnahme der Tab. 1 hat Margarete N. Melles aus einer Durchschnittsprobe angefertigt, die aus einem größeren Bruchstück genommen wurde. Die Angaben der Aufnahme verschieben sich auch hier in der Richtung des Metahalloysits. Zur dritten Aufnahme wurde die Probe wieder aus dem Inneren eines größeren Stückes genommen. Diese Aufnahme zeigt die größte Zahl (17) der Linien.

Der größte Teil der Linien ist mehrfach indizierbar, was der allgemeinen Eigenschaft der Halloysite entspricht. Faßt man die Indizes der fünf Aufnahmen von Baia Mare ins Auge, so kann man folgendes feststellen:

1. Mehrere, stellenweise fünf bis sechs Reflexionen fallen unmittelbar nebeneinander. Deshalb sind die Linien bandartig und verschwommen.
2. Die Intensitäten der Linien des Hydrohalloysits sind in den Aufnahmen überhaupt mittelstark bis sehr schwach. Größere Intensität ist nur bei jenen Linien zu beobachten, welche mit den Linien des begleitenden Metahalloysits zusammenfallen, wobei sich demzufolge die zwei Reflexionen verstärken.

Es ist auffallend in den beiden Aufnahmen der Tab. 2, daß außerhalb der Basisreflexion des Metahalloysits auch die $d=7,27$ (beziehungsweise $d=7,117$)-Linie erscheint, zum Zeichen dessen, daß diese Linie mit der Basislinie des Metahalloysits nicht identisch ist. Die $d=3,656$ und $d=3,547$ -Linien sind beide für 102 ($d=3,607$) zu indizieren.

Tabelle 2

I. Aufnahme		II. Aufnahme		Metahalloysit (ASTM)			Hydrohalloysit (berechnet)	
d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	Indizes	d_{hkl}	Indizes
7,903	4	7,428	5	7,5	80	001	—	—
7,270	4	7,117	5	—	—	—	—	—
4,377	20	4,377	18	4,422	100	110, 020	4,45	020, 110
3,656	9	3,644	7	3,578	80	002	4,28	012
3,547	9	—	—	—	—	—	3,607	102
2,547	8	2,562	8	2,559	70	200, 130	2,568	130
—	—	—	—	—	—	—	2,565	200
2,484	8	—	—	2,48?	20	—	2,438	004
—	—	2,307	7	2,335?	—	—	2,309	202
1,672	4	—	—	1,678	50	240, 310	1,679	310
—	—	—	—	—	—	150	—	—
1,476	7	1,483	7	1,481	80	330, 060	1,484	060
—	—	—	—	—	—	—	1,482	330
—	—	—	—	—	—	—	1,478	126

4. Die β -Linien der Aufnahmen 1—3 sind in der Tab. 1 in Klammern angegeben. Es ist zu sehen, daß sämtliche mit den Linien des Hydrohalloysits (bzw. des Metahalloysits) zusammenfallen. Es ist aber unzweifelhaft, daß, wenn $d=9,75$ die 001-Linie ist, dann muß man $d=4,86$ für 002 und $d=1,624$ für 006 betrachten. Ein gleicher Zusammenhang besteht auch zwischen den Linien 020, 040 und 060. $d=2,229$ fällt nicht mit β -Linien zusammen, aber man kann sie ebenso 040 als auch 104 und 202 zurechnen. Auf die 103 ($d=2,797$)-Linie fällt keine β -Linie. In diesem Falle aber sind auch die 105 und 107 Reflexionen, trotzdem sie mit β -Linien zusammenfallen, desto eher in Rechnung zu nehmen, da die β -Linie ($d=1,850$) der schwachen. ($I=1$) 240-Linie ($d=1,681$) zufolge ihrer schwachen Intensität nicht auftreten kann. Dieselbe muß man auch für die β -Linie ($d=1,355$) der $d=1,232$ Reflexion sagen. Die β -Linie der 200 Reflexion wäre $d=2,822$, und so kann man diese mit der 103 ($d=2,797$)-Linie nicht identifizieren. Da man auf Grund des Gesagten das Vorhandensein der Linien 001, 002, 006, 040, 060, 400, 103, 104, 105, 107 annehmen muß, sind die Gitterkonstanten aus den 001, 400, 060 und 107 Reflexionen genau zu berechnen. Aus den nun bekannten Gitterkonstanten sind die Indizes der Linien auch dort zu berechnen, wo die β -Linien der ungefilterten $FeK\alpha\beta$ -Strahlung die Reflexionen nur verstärken oder man zufolge der schwachen Intensität der α -Linien noch keine Verstärkung in Rechnung nehmen kann. Es ist auffallend, daß die berechneten d_{hkl} -Werte des Hydrohalloysits mit den gemessenen Werten viel genauer übereinstimmen als die des Metahalloysits, und außerdem haben mehrere Linien der bekannten Halloysite, deren

Ursprung bisher eine offene Frage war, durch die Reflexionen des Hydrohalloysits ihre Deutung erhalten.

Von den Linien muß man das Auftreten der $d=11,6$ -Linie ausnehmen, die bei den natürlichen Halloysiten bisher nicht beobachtet wurde. Es ist interessant, hier die Beobachtung von W. F. Bradley (19) und D. M. C. MacEvan (20) zu erwähnen, wonach, wenn das Zwischenschichtwasser des Endellits durch verschiedene organische Flüssigkeiten ersetzt wird, die starke 001-Linie von $10,1 \text{ \AA}$ zu $11,6 \text{ \AA}$ verändert wird. Nach den obigen Autoren ist dies das Anzeichen dessen, daß die Röhrechen genügend elastisch sind, um eine 13 proz. Zunahme ihrer Radien zu „absorbieren“. Vermutlicherweise handelt es sich hier darum, daß die 001-Reflexion in einem Teil des Materials zufolge der Schwellung des Zwischenschichtwassers, entsprechend der Beobachtung von Bradley und MacEvan, verändert wurde, und deshalb ist auch diese für die Basisreflexion des aufgeschwollenen Hydrohalloysits anzunehmen.

Th. E. Bates revidiert seine bis dieser Zeit von der Morphologie des Halloysits geschaffene Anschauungen in seiner Arbeit, die er in der Sitzung der Sixth National Clay Conference (1959) vorgetragen hatte (21) und welche auch der „American Mineralogist“ in verkürzter Form mitteilt (21 a), auf Grund der von den Brechungsflächen der Halloysite gefertigten elektronenmikroskopischen „Replica“-Aufnahmen. Er stellt die Tatsache fest, daß der größte Teil der Halloysit-Partikelchen leistenförmig ist, welche kristallographische Terminalien und Winkel besitzen, und diese indizieren eine Kristallinität höheren Grades, als es bisher dem Halloysit zugeschrieben wurde. Er stellt fest (21, S. 246), daß das Existieren verschiedener Strukturzustände von den Kaolinit-, „Hexagonen“ bis zu $4 \text{ H}_2\text{O}$ -Halloysit-Röhrechen und Allophan-Kügelchen zu erwarten ist. Diese Symmetrie höheren Grades und deren Ursachen stellt unsere gegenwärtige Mitteilung fest, durch welche nachgewiesen wurde, daß im frischen Zustand ein Halloysit-Mineral existiert, welches monoklin holoeidrisch ist. Bates stellt fest, daß diese Leisten eine Tendenz besitzen, sich parallel ihrer Längsachse zu biegen, und so nehmen sie die Form von vieleckigen Röhrechen an. Im Falle des Minerals von Baia Mare haben wir gleichfalls mit solchen leistenförmigen Kriställchen zu tun (siehe die elektronenmikroskopischen Aufnahmen), und von diesen Leisten wurde es nachgewiesen, daß sie die ursprünglichen Kristalle des nach unserer Deutung angenommenen Hydrohalloysits sind.

Wir schreiben das tetraedrisch koordinierte Wasser in der Strukturformel nicht in Form von $(\text{H}_4)^{4+}$ -Tetraeder — nach der Vorstellung McConnells (22) — auf, sondern in Form von HO-Radikalen, die jene Oxygenatome der SiO_4 Tetraeder substituieren, welche mit den Kationen der Oktaederschicht in Koordination stehen (13). In einer unserer früheren Arbeiten begründeten wir ausführlich die Richtigkeit unserer strukturellen Anschauungen (13). In unserer vorliegenden Arbeit bearbeiteten wir vermutlicherweise die Angaben der leistenförmigen Kri-

stälchen, die von Bates und Mitarbeiter an „Replica“-Aufnahmen beobachtet wurden. Unsere Kriställchen im frischen Zustande von Baia Mare (Nagybánya) sind auf Grund der bisherigen Mitteilungen offensichtlich die Kristalle des Hydrohalloysits (Hydroendellits).

Die elektronenoptische Untersuchung des Tonminerals von Baia Mare hat Clara Árkosi in dem Forschungsinstitut für Technische Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften angefertigt. Nach ihren Angaben wurden zweierlei Aufnahmen hergestellt: 1. Die unmittelbare Untersuchung der einzelnen Körner des Tonminerals (Abb. 2), 2. die Untersuchung der Kohlenstoff-Replica, die von einer frischen Bruchfläche des Tonminerals angefertigt wurde (Abb. 3).

Für die erste Aufnahme wurde das Material im Mörtel mit einigen Tropfen Collodium-Lösung zerrieben und mit einer solchen Menge Amylacetat verdünnt, daß, auf eine Wasseroberfläche getropft, ein Häutchen aus ihm entstand, was zur elektronenmikroskopischen Untersuchung genügende Dicke besitzt. Die Körner liegen in der Collodiumhaut dispergiert und sind zum Photographieren geeignet.

2. Mit dem Kohlenstoff-Replica-Verfahren hat Cl. Árkosi die frische Bruchfläche des Minerals untersucht. Die Bruchfläche hat sie, entsprechend dem Wunsch des Verfassers, unmittelbar vor der Aufdampfung des Kohlenstoffs hergestellt, um dadurch keinerlei Änderungen im Mineral zufolge der Einwirkung der freien Luft hervorzurufen. Nach der Aufdampfung des Kohlenstoffs auf die Oberfläche wurde das Mineral mit cc. HF herausgelöst. Nach der Herauslösung des Minerals blieb ein fremdes, unlösliches Material zurück, von dem das Elektronenmikroskop keine nähere Erklärung bringt.

An den ersten und zweiten Aufnahmen ist die längliche Stäbchenform der Körner gut zu sehen. Nach den Untersuchungen ist die aus der Literatur gut bekannte Röhrenstruktur nicht nachzuweisen, und so kann man auf Grund der Bilder keine nähere Folgerung auf die Struktur des Minerals ziehen. Zieht man in Betracht, daß das Collodium die Körner im festen Zustand einschließt, haben die Körner keine Möglichkeit, sich während der Aufnahme zu rollen. Dies wurde auch dadurch bewiesen, daß das Verhältnis der Dimensionen der einzelnen Körner bei der Replica-Methode dasselbe ist wie bei der ersten Aufnahme.

Die bisherigen Angaben sind die des amtlichen Untersuchungsberichtes. Faßt man aber die Aufnahmen in mineralmorphologischer Hinsicht ins Auge, kann man an der ersten Aufnahme dreierlei verschiedene Morphologie zeigende Körner wahrnehmen: 1. Stäbchen größerer Dimensionen, die sich auch zu fächerartigen Gruppen vereinigen, 2. winzige zerspaltene Röhren, 3. rundliche Körner mit unregelmäßigen Umrissen.

Die Stäbchen größerer Dimensionen sind offensichtlich die monoklin prismatischen Kristalle des Hydrohalloysits. Die Buchstücke der winzigen Röhren sind nichts anderes, als die zerspaltenen Röhren des begleitenden Metahalloysits. Die unregelmäßigen Körner beobachtete

auch T. Sudô bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung japanischer Halloysit-Mineralien. (Siehe Science, New York **113**, 266—267 (1951) und Schrifttum [6], S. 65.) Nach Sudô sind diese rundlichen, aber stellenweise sechseckigen Körner Aggregate „schlecht“ kristallisierten



Abb. 2. Das elektronenmikroskopische Bild des Hydrohalloysits von Baia Mare (Nagybánya). Gut unterscheidbar sind die leistentörmigen Kristalle des Hydrohalloysits, teils in fächerartigen Gruppen, die Bruchstücke der Metahalloysit-röhrchen und die unregelmäßigen Körner der Aggregate „schlecht“ kristallisierten Halloysits und Allophanen (nach Sudô). Nach unserer Auffassung ist Hydrohalloysit (Hydroendellit) das erste („schlechte“?) Kristallisationsprodukt des Allophanen. (Vergrößerung 58 400 fach)

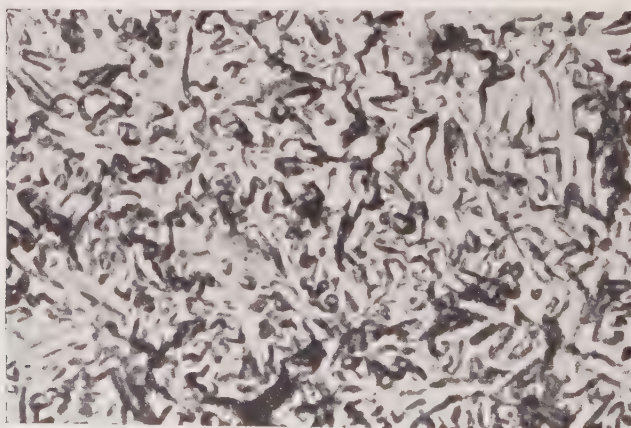


Abb. 3. Die von frischer Bruchfläche des Halloysit-Minerals von Baia Mare angefertigte elektronenmikroskopische Replica-Aufnahme. Die leistenförmigen Kristalle des Hydrohalloysits sieht man in einer Eisblumen-ähnlichen Anordnung im Bild. Zwischen den Hydrohalloysit-Leistchen sind die Allophan-Kügelchen gut erkenntlich. (Vergrößerung 31 500 fach)

Halloysits und beigemengten Allophans. Auf die Anwesenheit des Allophans weist aber nur die Form der ersten Endothermspitze und der Exothermspitze des DTA-Diagramms hin. An der zweiten (Replica) Aufnahme ist die längliche Form der Hydrohalloysit-Kriställchen gut zu sehen, zwischen diesen sind aber Allophan-Kügelchen zu beobachten. Die Gegenwart des Allophans beeinflußt aber das Röntgenbild nicht. Demzufolge kann man auf die Anwesenheit des Allophans aus keinen weiteren Angaben der Untersuchung folgern.

An der Replica-Aufnahme ist die längliche leistenförmige Form der Körner gut zu sehen. (Die Vergrößerung der ersten Aufnahme ist 58 400-fach, die der Replica-Aufnahme ist 31 500 fach.) Der in HF unlösliche Teil ist — nach Vera Tolnay — das unlösliche CaF_2 , was aus der Wechselwirkung des begleitenden Ca-Phosphats und der HF-Säure entstand.

Eine der fächerartigen Morphologie ähnliche Erscheinung beobachtete P. Wieden (23) an den Replica-Aufnahmen eines eisenarmen Nontronits. Wieden aber beobachtete an seinen Aufnahmen drei verschiedene Morphologie zeigende Kristalle des Nontronits. Außer den an Halloysit erinnernden Röhren und der anscheinend gerollten Formen beobachtete er auch sechseckige Kriställchen. Die drei verschiedenen Erscheinungsformen sind offensichtlich drei verschiedene Minerale. Nach seiner Meinung handelt es sich hier vielleicht um die verschieden hydrierten Stufen des Nontronits. Dementsprechend kann man möglicherweise auch bei dem Mineral von Baia Mare die dreierlei verschiedene Morphologie zeigenden Körner im elektronenmikroskopischen Bild als drei verschiedene Hydratstufen des Minerals betrachten. Die Mineralien von Baia Mare (und vom Máttra-Gebirge) bestehen also aus einem Gemenge von drei verschieden hydrierten Mineralien: Metahalloysit, Halloysit und Hydrohalloysit mit Allophan-Beimengungen. Die höher hydrierten aber verwandeln sich schon bei Zimmertemperatur langsam in Metahalloysit, welcher letzterer den weiteren Wasserverlust des Inneren des von ihm eingehüllten Materials zufolge seiner Wasserdichtigkeit verhindert, wie die fünf Röntgenaufnahmen und die elektronenmikroskopischen Bilder beweisen.

In der Tab. 1 der Röntgenbilder des Minerals von Baia Mare treten, wie wir oben gesehen haben, drei 001-Linien der Halloysitminerale auf (11,6, 9,75, 7,28). Diese Linien sind die Bradley-MacEvan'sche Reflexion und die Basislinien des Hydrohalloysits (Hydroendellits) und Metahalloysits. In unseren Aufnahmen finden wir von den 001-Linien die 001, 002 und 006 Reflexe auf. Die 004-Linie beobachten wir nur in der ersten Aufnahme von Prof. N á r a y - S z a b ó. Das ziemlich zahlreiche Auftreten der h0l-Linien ist auffallend, was im Falle einer Röhrenstruktur unmöglich wäre (26). So können wir außer den 103 ($d=2,797$), 104 ($d=2,236$), $20\bar{2}$ ($d=2,233$), 105 ($d=1,847$), 107 ($d=1,358$)-Linien in der Tab. 2 auch die Linien 102 ($d=3,607$) und 202 ($d=2,309$) beob-

achten. Die serienweise Bildung der h0l-Reflexe kann keine zufällige Erscheinung sein. Faßt man die Reflexionen weiterhin ins Auge, ist das häufige Auftreten der hkl-Linien (122, 123, 212, 233, 126, 252, 314, 253, 146, 217) auffallend.

Die Linienzahl unserer Originalaufnahmen ist leider nur 20, dazu sind noch 102 ($d=3,607$) und 202 ($d=2,309$) aus den Aufnahmen von N á r a y - S z a b ó anzuschließen. Die Zahl der Reflexionen ist leider zu gering zur genauen Bestimmung der Raumgruppe, aber daraus, daß jede hkl-Gruppe der Reflexionen in den Röntgenbildern auffindbar ist, kann man auf eine einfach primitive monokline Elementarzelle schließen. Hingegen macht jener Umstand, wonach in den h0l-Indizes h eine teils gerade, teils ungerade Zahl ist, sowie $h+k$ in den hkl-Indizes in dem überwiegenden Teil der Fälle eine ungerade Zahl ist, die Annahme für wahrscheinlich, daß die Raumgruppe: $C_{2h} = P 2 m$ ist.

Die Indizes und die Gitterkonstanten wurden aus dem Pulverdiagramm des Hydrohalloysits von Baia Mare, und zwar die Gitterkonstanten aus den Reflexionen 001, 400, 060 und 107 berechnet. Die Gitterkonstanten sind:

$$a_0 = 5,136 \text{ \AA}, \quad b_0 = 8,904 \text{ \AA}, \quad c_0 = 9,758 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \beta = 87^\circ 42'.$$

Vergleichen wir diese Angaben mit den entsprechenden Angaben des Halloysits:

	a_0	b_0	c_0	β
Halloysit (10, 18) . .	5,15	8,90	10,1—9,5	$100^\circ 12'$
Hydrohalloysit . . .	5,136	8,904	9,758	$87^\circ 42'$

Aus der Tabelle ist gut ersichtlich, daß eine wesentliche Abweichung bei dem β -Winkel gegenüber dem bekannten β -Winkel des Halloysits besteht, auch dann, wenn man — der Gewohnheit entsprechend — den stumpfen β -Winkel aufschreibt. Der stumpfe β -Winkel = $92^\circ 18'$.

Das Volumen der Elementarzelle: $V = abc \cdot \sin \beta = 446$. Das spezifische Gewicht (siehe oben): $D = 2,35$. Das „Molekulargewicht“ (aus den Angaben von Baia Mare): $M = 257 + 18 = 275$. Aus diesen Angaben ergibt sich die Zahl (Z) der in der Elementarzelle befindlichen Struktureinheiten, wenn man die doppelte der oben angeführten Struktureinheit nimmt (in diesem Falle ist $M = 550$) zu $Z = 1,15 \sim 1$. Unsere Berechnung ergibt so nur einen annähernden Wert, da das Material, was zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes benutzt wurde, Metahalloysit höheren spezifischen Gewichtes enthält. Die Abweichung der gemessenen und berechneten spezifischen Gewichte hebt auch B a t e s in seiner Arbeit hervor (21). Berechnet man aus obigen Angaben das theoretische spezifische Gewicht des Hydrohalloysits, erhält man als berechneten Wert: $D = 1,9$. Also weicht Hydrohalloysit auch nach seinem

spezifischen Gewicht von Halloysit und Metahalloysit ab. Das spezifische Gewicht des Hydrohalloysits ($D = 1,9$) stimmt aber mit jenen des Allophans genau überein. Daraus ergibt sich die Folgerung von selbst, daß unser neues Mineral das erste Kristallisationsprodukt des Allophans ist.

Allophan \rightarrow Hydrohalloysit \rightarrow Halloysit \rightarrow Metahalloysit

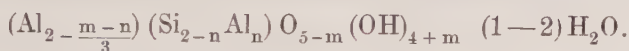
$D =$ 1,9 1,9 2,1—2,2 2,58—2,60

Auf Grund des Gesagten haben wir es hier zweifellos mit einem neuen Glied der Halloysitgruppe zu tun:

Sondert man aber die von uns beschriebenen Mineralien Hydrohalloysit (Hydroendellit) und Halloysit (Endellit) nicht voneinander ab, sondern betrachtet die zwei Mineralien als Varietäten eines einzigen, dann ist die Revision der auf Halloysit (Endellit) bezüglichen Gitterkonstanten erwünscht. Es ist aber zu bemerken, daß die in Halloysit-Röntgenbildern sich zeigenden Unbestimmtheiten offensichtlich auf jene Gründe zurückzuführen sind, die in dieser Arbeit besprochen wurden.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit bespricht Verfasser solche Halloysite von Baia Mare und aus dem Mátra-Gebirge, die in tetraedrischer Koordination HO-Substitution enthalten. Ihre allgemeine Strukturformel ist:



Die Gitterkonstanten sind:

$$a_0 = 5,136 \text{ \AA}, \quad b_0 = 8,904 \text{ \AA}, \quad c_0 = 9,758 \text{ \AA}, \quad \beta = 92^\circ 18'$$

Das spezifische Gewicht: $D = 1,9$, $Z = 1$. Die wahrscheinliche Raumgruppe: $C_{2h}^1 = P 2/m$.

Nach der elektronenoptischen Untersuchung ist das Mineral ein aus winzigen Leistchen bestehendes Gemenge.

Das neue Mineral weicht auf Grund seiner chemischen DTA- und röntgenographischen Angaben, in spezifischem Gewicht, in den Gitterkonstanten und in seiner Raumgruppe von Halloysit und Metahalloysit ab. Nach der Meinung des Verfassers kann dieses Mineral nur richtig Hydrohalloysit genannt werden. Aus den Angaben über das neue Mineral folgt von selbst, daß Hydrohalloysit (Hydroendellit) das erste Kristallisationsprodukt des geförmigen Allophans ist und den Übergang von Allophan zum Halloysit bildet.

Literatur

1. Berthier, P., Analyse de l'halloysite. Ann. Chim. et Phys. 32, 332—335 (1826).
2. Ross, C. S., and Kerr, P. F., Halloysite and Allophane. U. S. Geol. Survey Profess. Paper. 185—G., 135—148 (1934).

3. Hofmann, U., Endell, K., und Wilm, D., Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton. *Angew. Chem.* **47**, 539—547 (1934).
4. Mehmel, M., Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit. *Z. Krist.* **90**, 35—43 (1935).
5. Grim, R. E., *Clay Mineralogy*. 1953.
6. Jasmund, K., *Die silicatischen Tonminerale*. 2. Aufl. Weinheim/Bergstraße 1955.
7. Hintze, C., und Chudoba, K. F., *Handbuch der Mineralogie. Ergänzungsband II*. Lief. 4, S. 253, und Lief. 2, S. 106.
8. Brindley, G. W., *X-Ray identification and crystal structures of clay minerals*. London 1951.
9. Alexander, L. T., Faust, G., Hendricks, S. B., und Insley, H., Relationship of the clay minerals Halloysite and Endellite. *Am. Min.* **28**, 1—18 (1943).
10. Strunz, H., *Mineralogische Tabellen*. 3. Aufl. 1957. S. 324—325.
11. Kerr, Paul F., *Optical Mineralogy*. 3. Ed. 1959. S. 412.
12. Pundsack, Fred L., Density and structure of Endellite. *Clays and clay minerals*. Publication 566. National Academy of Sciences. National Research Council, S. 129—135.
13. Erdélyi, J., Koblenz, V., und N. Varga, S., Neuere strukturelle Regeln der Hydroglimmer. Hydroantigorit, ein neues Serpentinmineral und metakolloidaler Brucit vom Csödi-Berge bei Dunabogdány (Ungarn). *Acta Geol.* **VI**, 65—93 (1959).
14. Nutting, P. G., Some Standard Dehydration Curves of Minerals. *U. S. Geol. Survey Profess. Paper.* **197-E**, 197—216 (1943).
15. Noll, W., Mineralbildung im System $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. *N. Jb. Min., Beil.-Bd.* **70**, A, 65—115 (1936).
16. Folk, R. L., The alteration of feldspar and its products as studied in the laboratory. *Amer. Journ. of Science* **425**, 388—394 (1947).
17. Földvári-Vogl, M., The role of differential thermal analysis in mineralogy and geological prospecting. *Acta Geol.* **5**, 3—102 (1958).
Földvári-Vogl, M., A differenciális termikus elemzés szerepe az ásványtanban és földtani nyersanyagkutatásban. *A M. All. Földtani Intézet alkalmi kiadványa* 1958, 51—52.
18. Brindley, G. W., and Robinson, K., X-ray studies of halloysite and metahalloysite. *Min. Mag.* **28**, 393—406 (1948).
19. Bradley, W. F., Diagnostic criteria for clay minerals. *Amer. Min.* **30**, 704—713 (1945).
20. MacEvan, D. M. C., Complexes of clays with organic compounds. I. Complex formation between montmorillonite and halloysite and certain organic liquids. *Faraday Soc. Trans.* **44**, 349—368 (1948).
21. Bates, Th. F., and Comer, J., Further observations on the morphology of chrysotile and halloysite. (*Clays and clay minerals. Proceedings of the sixth national conference on clays and clay minerals*. Pergamon Press 1959.)
- 21a. Bates, Th. F., Morphology and crystal chemistry of 1:1 layer lattice silicates. *Amer. Min.* **44**, 78—114 (1959).
22. MacConnell, D., The crystal chemistry of montmorillonite. *Amer. Min.* **35**, 166—172 (1950).
MacConnell, D., The crystal chemistry of montmorillonite. II. Calculation of the structural formula. *Clay minerals Bull.* **1**, 179—188 (1951).
MacConnell, D., Ortho-antigorite and the tetrahedral configuration of hydroxyl ions. *Amer. Min.* **39**, 830—831 (1954).

23. W i e d e n, P., Ein eisenarmer Nonttronit. *Tschermaks Min. u. Petr. Mitt.* 7, 186—199 (1960).
24. T s c h u c h r o w, F. W., „Ginzburgit“ (?). *Izd. Akad. Nauk. SSSR.* 1955, 598. Ref.: *Zapiski Wses. Obschtsch.* 85, 382—383 (1956).
H i n t z e, C., und C h u d o b a, F., *Handbuch der Mineralogie. Ergänzungsband II, Lief. 9, S. 714* (1959).
P e k u n, J. F., *Geol. Ges. Lwow (Lemberg)* 1950. Siehe: *Schrifttum* (10)
25. F l e i s c h e r, M., „Ginzburgit“. *Amer. Min.* 42, 440—441 (1957).
26. J a g o d z i n s k i, H., und K u n z e, G., Die Röllchenstruktur des Chrysotils. I. Allgemeine Beugungstheorie und Kleinwinkelstreuung. *N. Jb. Min. Mh.*, 95—108 (1954). — II. Weitwinkelinterferenzen. *N. Jb. Min. Mh.*, 113—130 (1954). — III. Versetzungswachstum der Röllchen. *N. Jb. Min. Mh.*, 137—150 (1954).

Anschrift des Verfassers: J. E r d é l y i, Budapest, XIV. Vorosilov
ut 14, St. Geologische Anstalt.

Die Kaolinisierungszone des Granulites bei Sachsendorf

Von **Fritz Hofmann**, Dresden

Mit 12 Abbildungen im Text

Inhalt

- I. Aufgabenstellung
- II. Untersuchungen am Granulit und dessen Schwermineralen
- III. Untersuchungen am Kaolin
- IV. Vergleich der Analysenwerte vom Granulit und Kaolin
- V. Zusammenfassung

Auszug

Gegenstand der Arbeit ist die Untersuchung eines Kaolins, der aus Granulit entstanden ist. Es wurden der Granulit und dessen Schwerminerale Granat und Disthen chemisch analysiert und optisch gemessen. Der Kaolin wurde nach dem quantitativen Verfahren von Correns und Schott geschlämmt und der Mineralbestand der einzelnen Fraktionen röntgenographisch bzw. optisch festgestellt. Die gewonnenen Werte werden mit einem Kaolin aus Quarzporphyr verglichen. Bei der chemischen Umsetzung wurden der Feldspat und Glimmer kaolinisiert, von Granat sind nur noch Reste vorhanden, während der Disthen vollständig erhalten geblieben ist. Im Kaolin des Granulites ist ebenso wie im Kaolin aus Quarzporphyr mit zunehmender Tiefe eine Zunahme von SiO_2 und eine Abnahme von Al_2O_3 zu verzeichnen. Die Alkalien sind größtenteils weggeführt und verursachen das Ansteigen des pH-Wertes mit steigender Tiefe im Profil. Die Struktur des Granulites ist bei der Umsetzung erhalten geblieben. Ein in 5 m Tiefe auftretender schwarzer Streifen wurde als Pyrit identifiziert.

Abstract

The object of the research is the examination of kaolin which is originated from granulite. Granulite and the contained heavy minerals like garnet and cyanite were analysed by chemical and optical methods. The kaolin was quantitative-mechanically analysed according to the methods of Correns and Schott and the mineral-content of the

different fractions was determined by x-rays and optical examinations. The obtained results were compared with kaolin which is originated from quartzporphyry. By the decomposition of granulite the feldspars and mica are kaolinised, from garnet only a little quantity is remained, whereas the cyanite is still existent. If we compare kaolin from granulite with kaolin from quartzporphyry, we find with increasing of the depth an increase of SiO_2 and a decrease of Al_2O_3 . The alkali are carried away and that is the cause for increasing of the pH-value with increasing depth through out the profile. The granulitic-structure has not been changed. In profile by 5 m depth there is a black stripe. The examination of this black band showed, that it is consisting of pyrite.

I. Aufgabenstellung

Im Mai 1958 begann die Ziegelei Lederer & Strobel in Geringswalde mit dem Abbau von Kaolin in einem neuen Aufschluß. Er liegt an dem Verbindungswege zwischen Aitzendorf und Theesdorf im „Langen Grund“, der sich westwärts nach Sachsendorf hinzieht.

Diese neue Rohstoffquelle in der Nähe des Werkes ermöglichte den Verzicht auf die kostspieligen Kaolin- und Tonlieferungen aus Hohnbach bei Colditz und Dürnweitzschen bei Leisnig.

Die Hinweise auf diese Lagerstätte erhielt das Werk von der Gemeinde Aitzendorf nach der Aufstellung der Bodenwerte. Die in Werksregie durchgeführten Bohrungen wurden bei 10 m Tiefe abgebrochen, ohne auf anstehendes Gestein zu stoßen. Meine Aufgabe war es nun, die chemische Zusammensetzung des Kaolins festzustellen und dessen Ausgangsmaterial, den Granulit, der in frischem Zustand aus dem nahen Steinbruch an der Arraser Mühle geholt wurde, zu analysieren.

Die Behandlung der Kaolinisierungsbedingungen und ihre zeitliche Festlegung gehen über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Erwähnt sei noch, daß dieses Kaolinvorkommen am nordöstlichen Rande des Granulitgebirges sich sehr gut in die großen Kaolinlagerstätten des Colditzer- und Mügelnauer Raumes einreihen läßt.

II. Untersuchungen am Granulit und dessen Schwermineralen

Der Granulit aus der Arraser Mühle gehört zu dem normalen Granulit und enthält an Schwermineralen reichlich Granat, etwas Biotit, Disthen und Rutil. — Der Feldspat ist hauptsächlich Orthoklas, der als ein Perthit ausgebildet ist. Die einzelnen Mineralkörner durchziehen parallel eingelagerte Spindeln eines Plagioklases der Oligoklas-Albitreihe (40% Anorthit). — Die dünnen Quarzlamellen verleihen dem Gestein die hervortretende Schiefertextur. Eine eigene Kristallform hat der Quarz nie ausgebildet, sondern tritt in Form platter Linsen auf. — Dem hohen spezifischen Gewicht und der Lichtbrechung zufolge gehört

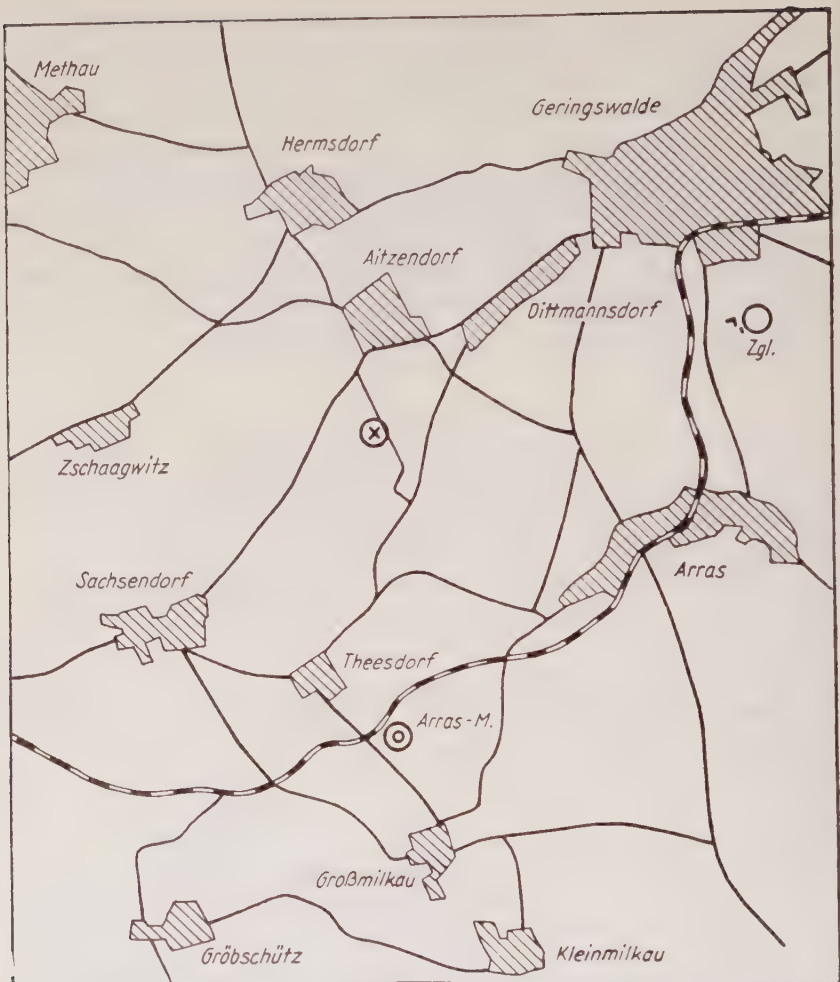


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Meßtischblatt von Geringswalde. Maßst. 1 : 25 000.

der Granat zur Almandingruppe. Die runden Körner zeigen keine eigene Ausbildung mehr an. Der mengenmäßige Anteil rechtfertigt es, ihn zu den wesentlichen Bestandteilen des Granulites zu zählen. Die Einschlüsse bestehen vor allem aus Quarz und Biotit. Oft scheinen aus dem Granat übereinandergeschichtete Bündel von Biotit herauszuwachsen. Diese Hüllen wandeln sich in chloritische Substanz um. — Die dunkelbraunen Biotitblättchen konzentrieren sich entweder um den Granat oder liegen zerstreut, aber in paralleler Anordnung im Gestein. — Die hellblauen Disthenkristalle sind unregelmäßig in das Gesteinsgefüge eingebaut, besitzen keine ausgebildeten Endflächen und weisen Längsspalten auf. —

Weit verbreitet in dem sächsischen Granulit ist der Rutil. Ab und zu kommen auch Anhäufungen desselben vor. Die Farbe wechselt zwischen rotbraun und braungelb. Die Einzelindividuen und auch die Zwillinge treten mit gut ausgebildeten Kristallformen auf.

Zu der Bauschanalyse des Granulites konnte infolge der Tiefgründigkeit der Kaolinisierung kein anstehendes Gestein dem Aufschluß entnommen werden. Das Probematerial stammt, wie bereits erwähnt, aus dem Steinbruch an der Arraser Mühle, 2 Kilometer von der Kaolingrube in südlicher Richtung entfernt (Abb. 1). Das Gestein war frisch und zeigte keine Verwitterungserscheinungen. Der Kaolin wurde dem Profil in 1,20 m und 6,50 m Tiefe entnommen. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Analysen des Granulites, des Granates und Disthens aus diesem Granulit sowie der beiden Kaolinproben und des Disthens aus dem Kaolin wurden nach den im Lehrbuch von H. und W. Biltz angegebenen Methoden und institutseigenen Vorschriften durchgeführt. Nach diesen Vorschriften wurde das Gestein alkalisch aufgeschlossen und die Kieselsäure durch Eindampfen im sauren Medium abgeschieden. Das Titan wurde auf kolorimetrischem Wege, die Eisenwerte titrimetrisch und das Aluminium als Oxinat bestimmt; das Calcium als Oxalat und das Magnesium als Pyrophosphat ausgewogen und die Alkalien nach dem Verfahren von Lawrence-Smith ermittelt.

Das spezifische Gewicht des Granulites wurde zunächst einmal nach der Schwebemethode festgestellt. Tetrabromäthan ($D = 2,96$) wurde mit Methanol verdünnt und die Dichte bei 20°C mit dem Pyknometer bestimmt. Das spezifische Gewicht des Gesteines betrug danach: 2,708.

Zur Kontrolle dieses Wertes wurde das grob zerkleinerte Analysenmaterial verwendet. Der nach der Pyknometermethode ermittelte Wert

Tab. 1. Ergebnisse der chemischen Analysen

	Granulit		Kaolin I		Kaolin II	
	Gew.-%	Molquot.	Gew.-%	Molquot.	Gew.-%	Molquot.
SiO ₂	74,84	1,2461	71,61	1,1931	72,21	1,2023
TiO ₂	0,37	0,0046	0,21	0,0026	0,16	0,0020
Al ₂ O ₃	12,07	0,1184	18,02	0,1768	17,86	0,1752
Fe ₂ O ₃	1,77	0,0111	1,29	0,0081	0,86	0,0054
FeO	1,58	0,0220	0,36	0,0050	0,23	0,0032
MnO	—	—	—	—	—	—
MgO	0,77	0,0192	0,62	0,0154	0,58	0,0144
CaO	1,23	0,0219	0,54	0,0096	0,56	0,0100
Na ₂ O	2,42	0,0390	0,23	0,0037	0,45	0,0073
K ₂ O	4,11	0,0437	0,35	0,0037	0,31	0,0033
H ₂ O	0,32	0,0178	4,48	0,2487	5,89	0,3269
CO ₂	0,10	0,0023	0,35	0,0080	0,41	0,0093
	99,58		99,89		99,95	

für das spezifische Gewicht des Gesteines ergab mit 2,710 gute Übereinstimmung mit dem obigen Wert.

Sämtliche Werte der Analysen sind Mittelwerte von den jeweils durchgeführten Doppelbestimmungen.

Von P_2O_5 sind nur Spuren vorhanden, während MnO überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte.

Die graphische Darstellung der chemischen Analyse des Granulites in dem Konzentrationstetraeder nach Niggli-Becke (2) ermöglicht den Vergleich mit anderen Gesteinsanalysen. Es wurden zu diesem Zwecke 15 Analysen von Granuliten aus der Literatur zusammengestellt und berechnet (Tab. 2).

Zur Eintragung in das Tetraeder werden die $\eta\xi\text{-}\zeta\text{-si}$ -Werte benötigt, die sich aus den Niggli-Werten berechnen lassen.

Die Fundorte und Projektionswerte enthält die nachstehende Zusammenstellung und die Tab. 3.

Fundorte der projizierten Vergleichsgesteine

1. Granulit, glimmerfrei mit Granat, Enare, Finnland
2. Granulit, mit etwas Biotit, Ivalo, Finnland
3. Granulit, glimmerfrei, Haggais, Insel Ahl, Finnland
4. Kata-Biotitorthoklasgneis („roter Granitgneis“),
Vaikko, Juuka, Finnland
5. Kata-Biotitorthoklasgneis, mit Granat und Disthen
Wanzenau, Niederösterreichisches Waldviertel
6. Kata-Biotitorthoklasgneis, sillimanitführend,
Senftenberg im Kremstal, Niederöster. Waldviertel
7. Meso-Biotitorthoklasgneis, Tumpener Steig, Ötztal
8. Meso-Biotitorthoklasgneis, sedimentogen,
Sulztal bei Längenfeld im Ötztal/Tirol
9. Granulit, mit etwas Biotit, Höllmühle, Penig/Sa.
10. Granulit, normal, Steina bei Hartha/Sa.
11. Granulit, Neudörfchen bei Mittweida/Sa.
12. Pyroxengranulit, Obererossen-Tanneberg b. Mittweida
13. Granulit, Wotsch an der Eger, Böhmen
14. Gneisgranulit, hell, Warta an der Eger, Böhmen
15. Granulit, weiß, reich an Granat und Disthen
Strachamühle bei Bobručka in Mähren
16. Eigene Analyse, Weißstein, Arras Mühle
17. Sillimanitgneis, Tautendorf, Österreich
18. Kaolin, Sachsendorf b. Geringswalde/Sa.

Die Analysen 1, 2, 3, 9, 13, 14 und 15 sind aus Osann-Rosenbusch, „Elemente der Gesteinslehre“ (30), 4, 5, 6, 7 und 8 aus Grubenmann, „Die kristallinen Schiefer“ (15), 10, 11 und 12 aus Zirkel, „Lehrbuch der Petrographie“ (38) und die Analyse 17 aus Schumann, „Über moldanubische Paraschiefer aus dem nö. Waldviertel usw.“ (34) entnommen.

Tab. 2. Analysenwerte verschiedener Granulite in Prozent

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	80,67	76,13	74,15	72,28	75,85	71,74	70,07	62,50	76,33
TiO ₂	0,42	0,21	—	0,27	0,08	0,31	0,49	1,15	—
Al ₂ O ₃	10,17	11,32	14,52	13,54	13,96	14,02	14,46	15,79	12,89
Fe ₂ O ₃	0,74	0,64	0,85	1,67	0,42	2,16	2,21	4,48	2,25
FeO	1,93	3,07	—	1,18	0,97	0,53	1,63	1,30	—
MgO	1,14	1,86	0,39	0,81	—	0,66	1,17	3,11	0,35
CaO	0,93	1,33	0,64	1,63	0,82	1,00	2,90	2,87	0,45
Na ₂ O	1,47	2,16	3,23	3,74	2,70	2,81	3,07	4,13	—
K ₂ O	2,49	3,51	6,55	3,96	4,34	5,93	3,98	3,08	7,59
H ₂ O	0,20	0,50	0,61	0,49	0,58	1,19	0,61	1,48	0,22
	100,16	100,73	100,94	99,57	99,72	100,15	100,59	99,89	100,18

Tab. 2 (Fortsetzung)

	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	73,37	75,80	60,47	75,44	76,00	74,65	74,84	73,90	72,21
TiO ₂	—	—	—	0,25	0,13	—	0,37	1,01	0,16
Al ₂ O ₃	14,09	12,09	14,58	12,50	12,23	13,05	12,07	11,52	17,86
Fe ₂ O ₃	3,31	—	10,67	0,19	0,96	2,57	1,77	0,76	0,86
FeO	—	2,18	—	2,10	0,71	0,80	1,58	3,77	0,23
MgO	0,76	0,38	3,80	0,80	0,41	0,31	0,77	1,71	0,58
CaO	1,54	1,45	6,75	1,50	0,70	0,75	1,23	1,63	0,56
Na ₂ O	2,49	2,72	1,21	2,30	2,09	3,77	2,42	1,50	0,45
K ₂ O	4,25	4,27	2,29	4,54	5,01	4,84	4,11	3,12	0,31
H ₂ O	0,27	0,63	—	0,04	0,80	0,45	0,42	0,53	5,89
	100,08	99,52	99,77	99,87	99,79	100,69	99,58	99,45	99,11

Tab. 3. Projektionswerte der Vergleichsgesteine

	al	fm	e	alk	k	mg	ζ	η	ξ	si
1	43	28	7	22	0,53	0,44	65	50	29	582
2	37	32	8	24	0,52	0,48	60	44	32	417
3	48	7	4	41	0,57	0,48	89	52	45	408
4	43	15	9	33	0,41	0,21	75	52	42	386
5	53	7	6	35	0,51	—	87	58	40	486
6	44	16	6	35	0,59	0,32	78	49	40	379
7	39	22	14	25	0,47	0,37	64	53	39	320
8	34	33	11	22	0,41	0,51	56	45	33	228
9	50	15	3	32	1,00	0,24	82	53	35	504
10	44	19	9	27	0,53	0,32	72	53	36	392
11	43	15	10	33	0,50	0,24	76	53	42	462
12	27	43	23	8	0,56	0,41	35	49	31	188
13	42	19	9	30	0,57	0,42	72	51	40	443
14	48	13	5	35	0,61	0,32	82	53	40	503
15	42	17	4	37	0,46	0,15	79	46	41	408
16	41	22	8	29	0,53	0,31	70	49	37	435
17	37	35	10	19	0,58	0,40	55	46	28	404
18	78	13	4	5	0,31	0,82	83	82	9	536

Die Projektionspunkte der Analyse des Granulites von Arras (16) liegen im Grund- und Kreuzriß mit denen der Granulite von Steina bei Hartha/Sa. (10) und Wotsch an der Eger (13) eng zusammen. Für die k- und mg-Zahlen besteht auch eine gute Übereinstimmung.

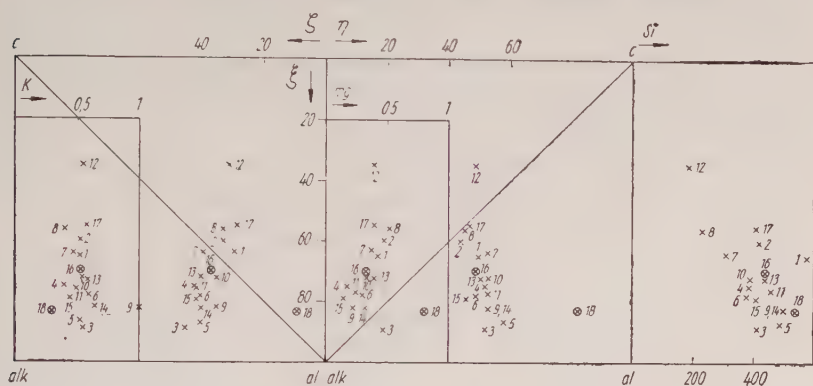


Abb. 2. Die Tetraederprojektion der Gesteinsanalysen.

Im übrigen treten keine großen Abweichungen auf. Nur der Pyroxengranulit von Obercrossen hebt sich durch seinen hohen CaO-Gehalt und die niedrigen al- und alk-Werte deutlich ab, obwohl der Aufschluß nur wenige Kilometer von dem Steinbruch der Arraser Mühle entfernt ist. Das Si-Feld weist eine größere Streuung als alle übrigen Felder auf. Bemerkenswert ist noch die Analyse des sedimentogenen Meso-Biotitorthoklasgneises (8) von Sulztal im Ötztal. Sie deckt sich mit dem Sillimanitgneis von Tautendorf (17). Ihre Lage auf der Diagonalen im Grundriß bedeutet Ausgleich im $\text{RO-Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis. Auffallend ist noch die k-Zahl des Granulites von der Höllmühle bei Penig in Sachsen. Das fehlende Na_2O bedingt diese Stellung. Der Kaolin (18) als Umwandlungsprodukt des Granulites tritt durch den hohen al-Wert und den niedrigen CaO- und Alkaligehalt hervor.

Um den Mineralbestand des Granulites bei der Berechnung besser zu erfassen, wurden die Mineralkomponenten Granat und Disthen isoliert, chemisch analysiert und optisch untersucht. Die Abtrennung der Schwerminerale aus dem in der Presse zerkleinerten Granulites erfolgte mit verschiedenen Schwerelösungen. Das Material wurde durch ein Sieb der Maschenweite 1,05 mm getrennt, die feinere Fraktion mit Wasser abgeschlämmt und der zurückgebliebene Anteil im Trockenschrank getrocknet. In Tetrabromäthan schieden sich die Schwerminerale ab. Sie wurden abfiltriert und mit Methanol ausgewaschen. Durch Verdünnen von Clericischer Lösung mit Wasser schied sich der Granat rein ab, während das Gemisch von Disthen und Biotit auf der Oberfläche schwamm. Dieses wurde durch Auslesen mit der Präpariernadel unter der Lupe getrennt.

Die Aufteilung der Granatmenge in folgende Fraktionen ermöglichte es, die Art und Größe der Einschlüsse unter dem Mikroskop zu kontrollieren — $< 100 \mu$, $100-200 \mu$, $200-450 \mu$, $> 450 \mu$ —. Für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach der Pyknometermethode wurden die Minerale, deren Korndurchmesser $> 450 \mu$ war, verwendet. Es ergaben sich folgende Werte: Granat: 4,047 und 4,048 — Disthen: 3,645 und 3,647.

Die Vergleichsuntersuchungen wurden nach der Schwebemethode mit Clericischer Lösung durchgeführt, die Dichte der Lösung wie am Gestein (s. o.) festgestellt.

Folgende Werte wurden gefunden:

Granat: 4,051 und 4,052 — Disthen: 3,646 und 3,648

Tab. 4. Die Analysenwerte des isolierten Granates und Disthens

	Granat		Disthen I		Disthen II	
	%	Molquot.	%	Molquot.	%	Molquot.
SiO ₂	36,54	0,608	36,59	0,609	36,99	0,616
Al ₂ O ₃	22,17	0,217	62,07	0,609	61,65	0,605
Fe ₂ O ₃	4,96	0,031	0,44	0,003	0,51	0,003
FeO	28,52	0,397	—	—	—	—
CaO	1,95	0,035	0,87	0,015	0,66	0,012
MgO	5,63	0,140	—	—	—	—
	99,77		99,87		99,81	

Zur Analyse II des Disthens wurde das Material in der Kaolingrube gesammelt. Die Kristalle waren durch das Regenwasser aus dem Kaolin ausgeschlämmt worden und lagen frei auf den einzelnen AbbauhORIZONTEN.

Der Disthen entspricht nahezu der theoretischen Formel: Al₂(O/SiO₄).

Die Anwendung der Tetraederprojektion oder des Konzentrationsdreieckes zur graphischen Auswertung der Granatanalyse ist nicht sehr aufschlußreich. Durch das fehlende Alkali liegen die Analysenpunkte im üblichen „Osannschen Dreieck“ alle auf der Außenlinie, die c mit f verbindet, da a = Null ist. Mehr Einblick in die Zusammensetzung der Granate vermittelt die Verteilung, welche nur al, c und fm berücksichtigt.

Die Komponenten:



werden zusammengefaßt, die Summe gebildet und auf 100 umgerechnet. Die gefundenen Verhältniszahlen werden noch verdoppelt, da jede Seite des Dreiecks in 20 gleiche Teile aufgeteilt ist.

Die Vergleichsanalysen sind aus Osann-Rosenbusch „Elemente der Gesteinslehre“ und Hintze „Handbuch der Mineralogie“ entnommen.

Tab. 5. Die Granatanalysen, ihre Projektionswerte und Fundorte

Fundort	Chemische Analysenwerte in %						Projektionswerte			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	a	c	f
1. Saualpe, Österreich . . .	38,59	17,57	16,43	21,12	2,27	4,27	—	8,2	0,8	11,0
2. Zillertal, Österreich . .	39,62	19,30	—	34,05	3,28	2,00	0,85	12,2	1,4	6,4
3. Kidilä, Finnland . . .	39,63	17,40	38,65	—	0,94	2,22	—	13,4	0,4	6,2
4. Orijärvi, Finnland . . .	36,73	16,20	40,13	—	4,00	2,88	—	13,2	1,4	5,4
5. Abo, Finnland	40,19	20,17	—	35,27	0,50	4,98	0,99	13,6	0,5	6,5
6. Budweis, Böhmen . . .	40,96	25,57	12,46	11,07	3,26	1,93	5,11	4,4	2,8	12,8
7. Leiter Mussel, Southerland (England)	35,00	21,54	2,82	26,54	7,11	2,31	4,46	9,0	3,6	7,4
8. Prachatitz, Böhmer Wald	38,58	21,69	—	29,66	2,90	6,97	0,98	11,6	1,4	7,0
9. Etzmannsdorf, Österreich	40,00	18,67	30,70	—	2,34	8,33	—	12,6	0,8	6,6
10. Arras, Sachsen	36,54	22,17	4,96	28,52	1,95	5,63	—	10,8	0,6	8,6
A Almandin } ideale	36,21	20,48	—	43,31	—	—	—	13,4	0	6,6
G Grossular } Zusammen-	40,01	22,63	—	—	37,36	—	—	0	12,4	7,6
P Pyrop } setzung	40,70	25,29	—	—	—	30,01	—	11,0	0	9,0

In dem Projektionsdreieck sind noch der Almandin (A), der Grossular (G) und der Pyrop (P) mit der idealen Zusammensetzung entsprechend der Formel:

$3 \text{ RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$ nach Philipsborn (26) eingetragen.

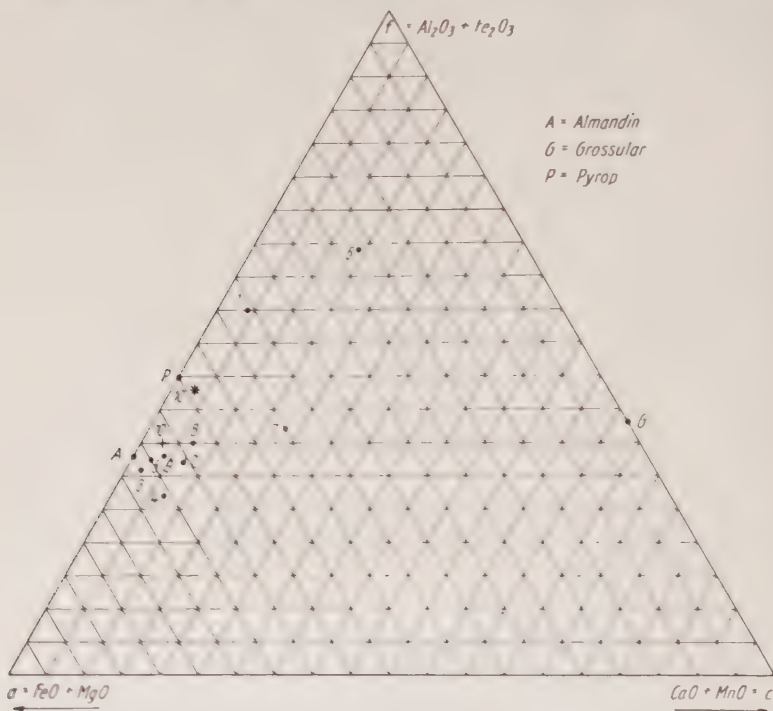


Abb. 3. Auswertung und Vergleich der Granatanalyse.

Diese Darstellung zeigt, daß die Mehrzahl der Analysen in ihrem stofflichen Aufbau dem Almandin (A) entspricht, während die Lage von 1 und 6 durch den hohen Fe_2O_3 -Gehalt bestimmt ist. Die Analyse 7 enthält sehr viel CaO und fällt dadurch von dem übrigen Feld ab. Der Projektionspunkt des Granates aus dem Granulit von der Arraser Mühle (10) liegt nahe am Pyrop (P). Die Ursache dafür ist in dem Fe_2O_3 -Gehalt zu suchen. Wird das Fe_2O_3 in FeO umgerechnet, so gleicht sich der isolierte Granat dem Almandin (A) an (+₁₀)

$$(a = 12,4; c = 0,6; f = 7)$$

Die Grundlage für die Berechnung des isomorphen Mischungsverhältnisses des Granates ist die chemische Analyse. Die erhaltenen Werte von SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO, MgO und CaO begrenzen die Auswahl auf folgende Glieder: Almandin, Pyrop, Grossular und Andradit.

	Analysenwerte %	Molverhältnis
SiO ₂	36,54	0,60 810
Al ₂ O ₃	22,17	0,21 744
Fe ₂ O ₃	4,96	0,03 106
FeO	28,52	0,39 694
CaO	1,95	0,03 477
MgO	5,63	0,13 963
	99,77	1,42 794



$$0,57134 : 0,24850 : 0,60810 = 2,3 : 1 : 2,5$$

Das Molverhältnis 2,3 : 1 : 2,5 gewährt keine Aufrechnung innerhalb der üblichen Fehlergrenzen, denn der Überschuß an R₂O₃ ist zu groß.

Rechnet man das Fe₂O₃ in FeO um und schlägt es zu dem bereits bestimmten Wert hinzu, so verbessert sich das Verhältnis wesentlich. 4,96% Fe₂O₃ ergeben 4,46% FeO + 28,52% FeO = 32,98% FeO in der Analyse. Das entspricht einem Molquotienten von 0,45901.

Die Summe der Molquotienten ergibt dann: 1,45895.



$$0,63341 : 0,21744 : 0,60810 = 2,91 : 1 : 2,80$$

Almandin		Pyrop		Grossular	
3 FeO	0,45 901	3 MgO	0,13 963	3 CaO	0,03 477
Al ₂ O ₃	0,15 300	Al ₂ O ₃	0,04 654	Al ₂ O ₃	0,01 159
3 SiO ₂	0,45 901	3 SiO ₂	0,13 963	3 SiO ₂	0,03 477
	0,07 102		0,32 580		0,08 113

Verbrauchte Mole: 1,47795 — Vorhandene Mole: 1,45895 — Zuviel verbrauchte Mole: 0,019 = 1,3%. Überschuß an Al₂O₃: 0,00631 = 1,42%.

Zuviel verbrauchtes SiO₂: 0,02531 = 1,72%.

Zusammensetzung des Granates: Almandin 73,1%; Pyrop 21,4%; Grossular 5,5%.

Die gegenseitige Ersetzbarkeit von Ionen im Gitter des Granates, die innerhalb bestimmter Grenzen möglich ist, erklärt den Mehrverbrauch an SiO₂ und den Überschuß an Al₂O₃.

Eine mikroskopische Untersuchung der Granatfraktion bis 100 μ \varnothing von dem isolierten Granat aus dem Granulit zeigte, daß von 200 gezählten Körnern nur 21 sichtbar verändert waren. Da sich eine Oxydation des Eisens (II) zu Eisen (III) bei der Verwitterung vollzieht, wurde die Fraktion mit verdünnter Salpetersäure behandelt und das in Lösung

gegangene Eisen titrimetrisch bestimmt. Die Analyse ergab einen Fe_2O_3 -Gehalt von 5,21%. Sie bestätigt den in Umwandlung begriffenen Anteil des Granates. Für die Körner, die unter dem Mikroskop keine Einschlüsse zeigen und klar und durchsichtig erscheinen, ist die Umrechnung des Fe_2O_3 in FeO gerechtfertigt.

Optische Mineraluntersuchungen

Der Gangunterschied zur Bestimmung der Doppelbrechung wurde mit einem Drehkompensator nach Ehringhaus gemessen. Die Dicke ergab sich aus der Farbe der in reicher Anzahl vorhandenen eng benachbarten Quarze. Die Lichtbrechung wurde jeweils an isolierten Mineralkörnern mit der Immersionsmethode bestimmt.

Biotit: Die maximale Doppelbrechung an 10 gemessenen Biotitkristallen bei einer Schliffdicke von 0,02 mm liegt im Bereich von 0,043 bis 0,050. Von 20 untersuchten Mineralkörnern waren 13 einachsig. Zur Bestimmung der Lichtbrechung wurde Chinolin mit Glyzerin verdünnt. Es ergab sich: $n\gamma = 1,59$ daher $n_\alpha = 1,55$. Die Eigenfarbe des Biotits sowie die terrassenförmige Schichtung nach (001) bereiten Schwierigkeiten beim Verfolgen der Beckeschen Linie.

Disthen: Die Lichtbrechungswerte des isolierten Disthens als dem Granulit und aus dem geschlämmten Kaolin stimmen fast überein. Sie wurden ebenfalls mit Einbettungsflüssigkeiten gemessen (Methylenjodid und Bromoform). Die übereinstimmende Lichtbrechung beweist, daß keine Zersetzung des Disthens bei der Kaolinisierung stattgefunden hat.

Disthen aus Granulit $n_\alpha = 1,71$ aus Kaolin $n_\alpha = 1,695$.

Granat: Das hohe spezifische Gewicht (4,05) des isolierten Granates läßt eine Lichtbrechung erwarten, die höher als 1,74 liegt. Als Einbettungsflüssigkeiten bieten sich in solchen Fällen nur noch Mischungen mit Methylenjodid an (z. B. mit Arsenjodid). Diese Gemische sind sehr unbeständig. Ihr Brechungsquotient ändert sich in kurzer Zeit. Deshalb bestimmte H. Schumann (35) an einem polierten Granulitschliff mit Hilfe des Polarisationswinkels den Brechungsquotienten des Granates. Er fand für Natriumlicht: $n = 1,80$.

Philipsborn (27) hat 1928 die Ergebnisse seiner optischen Messungen an gesteinsbildenden Granaten veröffentlicht. Er gibt für den Granat aus dem Granulit bei der Arraser Mühle für Natriumlicht: $n = 1,7956$ an.

Regelung im Granulitgefüge

Granulite zeigen meist ein sehr deutliches Tektonitgefüge. Charakteristisch dafür ist eine Parallelschar von S-Flächen, die als mechanisch ausgezeichnete Parallelfächen des Gefüges definiert sind. Sie treten makroskopisch in Erscheinung. Die geplätteten, oft in Lagen zusammenhängenden Quarze sind zwischen eine feinkörnige Grundmasse einge-

ordnet. Die Einregelung ist dabei prinzipiell unabhängig von der Korngestalt.

Eine Einmessung zur Klärung der Einregelung der Quarze wurde nach der konoskopischen Balkenverschiebungsmethode durchgeführt (33).

Um einen Überblick der Orientierung der Quarze zu erhalten, reichen 100 Einmessungen pro Schliff gerade aus. Die Ergebnisse sind im Schmidtschen Netz eingetragen. In Abb. 4 sind die Werte eingetragen, die in



Abb. 4. 100 Messungen parallel zur Schieferung.

einem Schliff parallel zur Schieferung erhalten wurden. Die Werte aus Abb. 5 wurden in einem Schliff senkrecht zur Schieferung gemessen und durch Wälzung um 90° in die gleiche Lage gebracht. Sie bestätigen die Einregelung. In Abb. 6 sind die 200 Messungen vereinigt.

Die Abb. 6 veranschaulicht die Orientierung der Quarze. In den beiden Gürteln treten ausgeprägte Maxima auf, die symmetrisch verteilt sind (rhombisch). Das Diagramm ist dem von B. Sander (31), das die Einregelung der Quarze im Granulit von Rochsburg bei Penig in Sachsen wiedergibt, sehr ähnlich. Dieses enthält ebenfalls zwei Gürtel

mit je einem Maximum. Die genetische Ausdeutung dieser Verteilung ist nur unter Heranziehung der zugrunde liegenden Tektonik möglich. Dies ist aber nicht Gegenstand der Untersuchung.

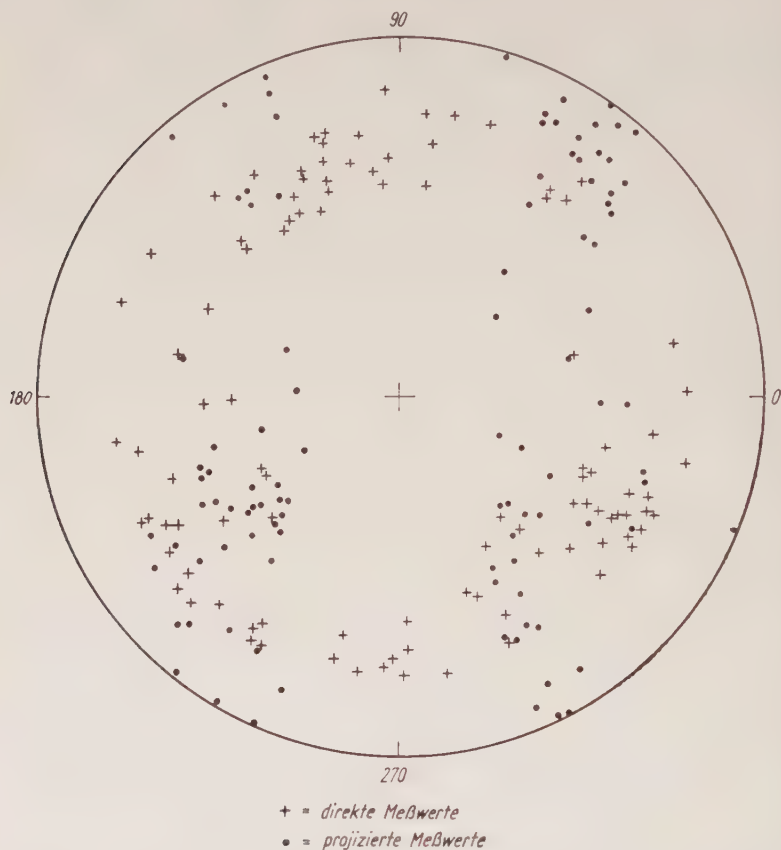


Abb. 5. 100 Messungen senkrecht zur Schieferung und deren Projektion in die Ebene parallel zur Schieferung.

Modalberechnung

Die chemische Analyse wurde in den nach der optischen Methode bestimmten Modalbestand des Granulites aufgerechnet.

Beim Auszählen der Grundmasse des Granulites nach der Glagolewischen Punktmethode waren die feinkörnigen Anteile von Quarz und Feldspat schwer zu identifizieren. Diese Schwierigkeit läßt sich durch Anfärben der Feldspäte umgehen. Becke (1), Chayes (13) und Keith (19) geben Verfahren an, denen die Ätzung mit Fluorwasserstoffsäure gemeinsam ist. In der Auswahl der Farbstoffe weichen sie voneinander ab.

Zum Färben wurde hier eine Lösung verwendet, die nach der Vorschrift von Keith hergestellt wurde. Die Feldspäte sehen bei guter Färbung zitronengelb aus. Die von Keith angeführten Zeiten für

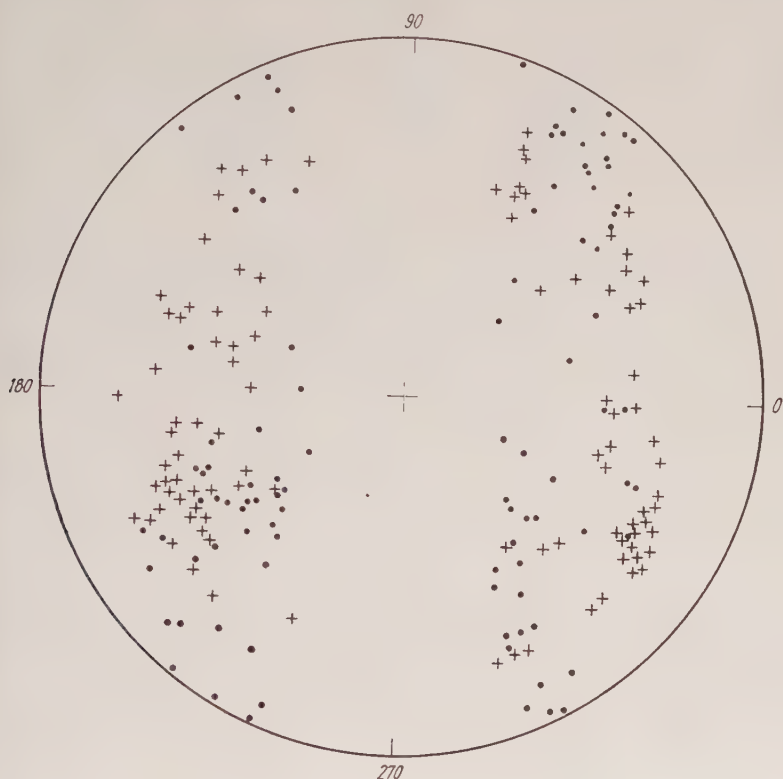


Abb. 6. Zusammenfassung beider Messungen.

Ätzen und Färben ergaben für das vorliegende Material keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Die beste Färbung wird bei einer Dauer von 2 Minuten für das Ätzen und 12 Minuten für das Färben erreicht. In der Tab. 6 sind die Ergebnisse aus der Zählung von gefärbten und ungefärbten Schliffen einander gegenübergestellt.

Diese Schliffe wurden nach der Punktmethode von Glagolew, die den Vorteil einer beträchtlichen Zeiteinsparung gegenüber der Linear-methode besitzt, ausgezählt. Vor der Auszählung eines Schliffes ist der mittlere Durchmesser von Granat, Quarz und Feldspat festgestellt worden. Die Quarze und Feldspäte sind, abgesehen von der feinkörnigen Grundmasse, in Bändern angeordnet. Außerdem sind sie in der Längsrichtung der Bänderung gestreckt. Senkrecht zu dieser Streckung wurde die Meßstrecke gelegt. Es ergaben sich folgende Mittelwerte: Granat

Tab. 6. Optisch ermittelte Volumenprozent der Mineral-
komponenten des Granulites

	gefärbt		ungefärbt	
		aufgerundet		aufgerundet
Granat	4,9	5	4,9	5
Quarz	39,8\	40\	46,7\	47\
Feldspat	52,2\ 92,0	52\ 92	45,3\ 92,0	45\ 92
Biotit	2,6\		2,6\	
Rutil	0,4\	3	0,4\	3
Disthen	0,1\		0,1\	

0,62 mm, Quarz 0,25 mm und Feldspat 0,21 mm. Danach wurde die Bestimmung des Modalbestandes in eine Auszählung von Granat und Grundmasse eingeteilt. Letztere enthält Quarz, Feldspat, Biotit, Rutil und Disthen. Entsprechend den drei Raumrichtungen wurden drei Dünnschliffe mit je 8000 Meßpunkten ausgezählt. Die Schliffe entsprechen materialmäßig der Ausgangssubstanz für die chemische Analyse.

Die Aufrechnung der chemischen Analyse in den nach der optischen Methode bestimmten Modal- bestand des Granulites

Die Analysenwerte mit den zugehörigen Molquotienten des Granulites, dem isolierten Granat und Disthen sind in den Tabellen 1 und 4 zusammengestellt. Die Umrechnung der Analysenwerte von Gesteinen in den Mineralbestand geschieht unter Einsetzung der üblichen Formeln. Für die einzelnen bestimmten Mineralbestandteile wird eine Formel angenommen und die Werte der Molquotienten nach Gewichtsprozenten verteilt.

Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß oft nach anderen Formeln der Feldspat- oder Glimmermischungsreihe gesucht werden muß, um fehlende oder übriggebliebene Molprozent auszugleichen. Die Wahl soll nach Möglichkeit so getroffen werden, daß mit der optisch ermittelten Formel Übereinstimmung erzielt wird. Für Biotit wurde die Formel $K_2O \cdot 6 (Mg, Fe)O \cdot 2 (Al, Fe)_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ zugrunde gelegt.

Tab. 7. Ausgezählte Volumenprozent der Minerale
des Granulites aus den angefärbten Schliffen

	Vol.-%	s.	Vol.-% · s	Gew.-%
Granat	4,9	4,05	20	7,3
Rutil	0,4	4,25	1,6	0,6
Disthen	0,1	3,65	0,5	0,2
Biotit	2,6	2,80	7,0	2,6
Quarz	39,8	2,65	105,5	38,8
Feldspat	52,2	2,59	135,2	50,5

Die durchgeführten chemischen Analysen des isolierten Granates und Disthens sowie die spezielle Kenntnis der optischen Daten des Biotits erleichterten die Aufrechnung wesentlich. Außer den von mir bestimmten spezifischen Gewichten für Granat und Disthen sind alle übrigen Werte der Literatur entnommen.

Das Kaliumoxyd wurde größtenteils in Kalifeldspat und das gesamte Natriumoxyd in Albit umgerechnet, doch entspricht das noch nicht den natürlichen Verhältnissen. Der Kalifeldspat liegt als Perthit vor. Der Albit bildet darin gut erkennbare Spindeln. Eine quantitative Bestimmung zeigte bei starker Vergrößerung ein Verhältnis von Orthoklas zu Albit wie 3:2. Nach den Tabellen von Philipsborn ergeben sich für den vorliegenden Perthit (3:2) folgende Gewichtsprocente:

SiO₂: 66,34%; Al₂O₃: 18,76%; K₂O: 10,16% und Na₂O: 4,73%

Die restlichen Molprocente Na₂O und CaO wurden zu Plagioklas aufgerechnet. Das Verhältnis Anorthit zu Albit (2:3) entspricht dem Oligoklas (Grenze zu Andesin, 40% Anorthit).

Die Lichtbrechung und Doppelbrechung des Biotits rechtfertigen das Einsetzen der Formel für Meroxen. Vier Mele sind als FeO und zwei als MgO berechnet, das dreiwertige Eisen ist durch Aluminium ersetzt. Der Fehlbetrag an FeO wurde gemäß: Fe₂O₃ = 2 FeO ausgeglichen.

Tab. 8. Volumenprocente der Minerale des Granulites, die sich aus der Aufrechnung der chemischen Analyse ergeben

	Gew.-% (p)	s.	p : s	Vol.-%
Granat	7,3	4,05	1,80	4,9
Rutil	0,4	4,25	0,10	0,4
Disthen	0,2	3,65	0,05	0,1
Biotit	2,6	2,80	0,96	2,6
Kalkspat	0,3	2,72	0,11	0,2
Quarz	39,8	2,65	15,00	40,8
Orthoklas	23,7	2,56	9,26	25,0
Albit	20,5	2,61	7,84	21,4
Anorthit	4,6	2,66	1,73	4,6
			36,85	100,0

Die gewonnenen Gewichtsprocente der einzelnen Mineralkomponenten wurden zum Vergleich mit dem optisch ermittelten Modalbestand wieder in Volumenprocente umgerechnet. Die Ergebnisse stimmen mit dem Mineralbestand des gefärbten Dünnschliffes (vgl. Tab. 6) völlig überein und stellen die Notwendigkeit des Anfärbens des Feldspates deutlich heraus.

Das aus den chemischen Gewichtsprozenten berechnete spezifische Gewicht des Gesteines stimmt mit dem unmittelbar beobachteten sehr gut überein, beobachtet: 2,710; berechnet: $100 : 36,85 = 2,713$.

III. Untersuchungen am Kaolin

Das Probematerial wurde an der Nordseite der Kaolingrube entnommen, die durch den weiteren Abbau bisher keine Veränderungen erfahren hat. Die Wand zeigte eine deutliche säulige oder prismatische Struktur mit tiefen Schrumpfungsrissen, die eine Folgeerscheinung der Austrocknung sind. Nach Beseitigung der sehr harten Kruste wurde das Profil bis zur Abbausohle, die 2 m tief lag, ausgestochen. Es setzt sich aus einer 52 cm hohen Lößdecke und 1,5 m Kaolin zusammen. Die oberen Partien des Kaolins sind durch adsorbierte Eisenverbindungen, die das Sickerwasser enthält, braun gefärbt. Durch den fortschreitenden Abbau ist das Lager bis zu 7 m Tiefe aufgeschlossen. Zu erwähnen ist noch ein schwarzer Streifen, der sich durch die Grube in 5 m Tiefe zieht. Er verläuft in West—Ost-Richtung und neigt sich gegen die Nordseite. Streckenweise teilt er sich auf. Seine Mächtigkeit schwankt zwischen 1 und 5 cm. Bis zu 6 m Breite ist er gegenwärtig freigelegt. Das Material des schwarzen Streifens wurde chemisch und röntgenographisch untersucht. Von den restlichen 5 m aufgeschlossenen Kaolin wurde im Abstand von 0,5 m je eine Probe entnommen.

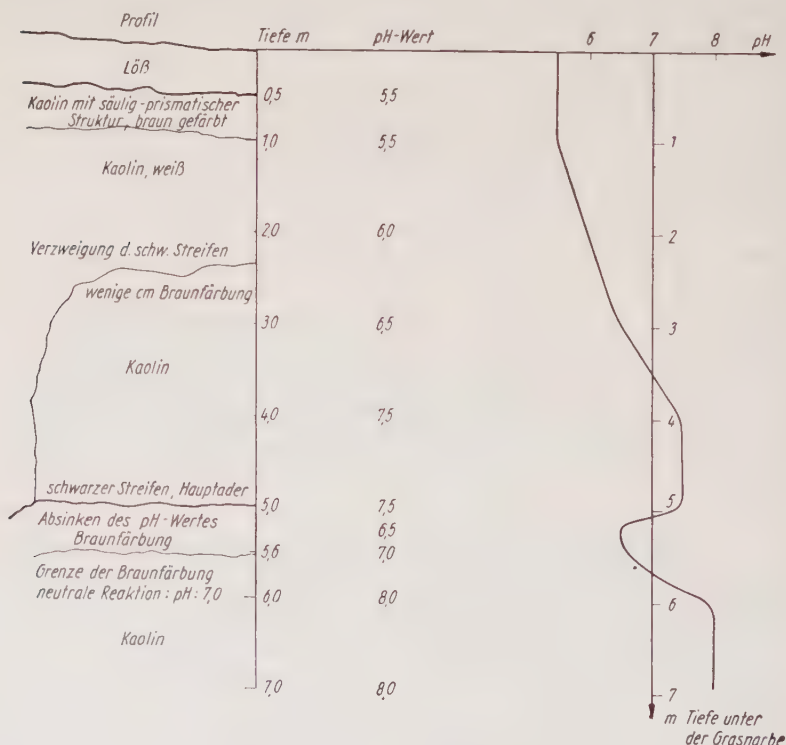
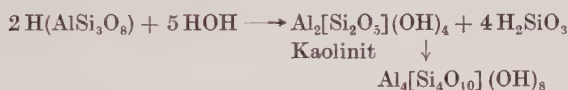
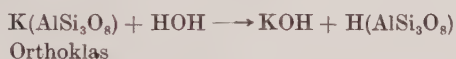


Abb. 7. Graphische Darstellung der Änderung des pH-Wertes im untersuchten Profil.

Der Kaolin wurde chemisch und röntgenographisch analysiert, geschlämmt und die in ihm enthaltenen Schwerminerale bestimmt. Das Probematerial für die Analysen wurde dem Profil in 1,20 m und 6,50 m Tiefe entnommen. Da die Analysenwerte nur sehr geringe Abweichungen aufweisen (vgl. Tab. 1), wurden alle weiteren Untersuchungen mit dem Probematerial aus 1,20 m Tiefe durchgeführt (Kaolin I).

Die pH-Wert-Messungen wurden mit dem Filtrat einer Kaolinsuspension durchgeführt (Universalindikator [Merek], flüssig; Meßbereich: pH 4 bis 9; Genauigkeit der Farbskala: 0,5 pH). Die Meßergebnisse sind im Profil eingetragen (Abb. 7).

Beeinflußt wird der pH-Wert durch die chemische Verwitterung der Feldspäte. Ganz schematisch können die Vorgänge in Anlehnung an Scheffer (32) so dargestellt werden:



Das ursprüngliche Gesteinsgefüge kann dabei erhalten bleiben. Es entstehen Pseudomorphosen von Kaolinit nach Feldspat und Glimmer. An dem untersuchten Profil läßt sich das ursprüngliche Gefüge des Gesteins sehr gut erkennen.

Die Ursache der unterschiedlichen Wasserstoffionenkonzentration ist in dem Verlauf der diagenetischen Umsetzungen zu suchen, die mit der Porenlösung in einem dynamischen Gleichgewicht stehen. Sie können als schwache Säuren oder Basen dargestellt werden, die in der Lage sind, mit Kationen Salz zu bilden.

Letztere unterliegen der Hydrolyse und bedingen die alkalische Reaktion der Porenlösung.

Im Gitter des Kaolinit sind alle Ladungen ausgeglichen. Die Bindung anderer Ionen zum etwaigen Ladungsausgleich sowie das Eindringen zwischen die Elementarschichten ist nicht möglich. Deshalb ist das Sorptionsvermögen des Kaolinit relativ niedrig und beschränkt sich auf gebrochene Bindungen der Außenflächen.

Das geringe Sorptionsvermögen hat eine kleine Umtauschkapazität zur Folge, die wiederum die Pufferung des Kaolins bestimmt.

Ein Teil der OH-Ionen, die bei der chemischen Verwitterung der Feldspäte frei werden, neutralisiert das Sickerwasser, während der Überschuß mit diesem weiter in die Tiefe eindringt und die steigende Basizität hervorrufen dürfte.

Das Material des schwarzen Streifens im Kaolin sieht im feuchten Zustand schwarz aus. Beim Trocknen an der Luft hellt sich dieser Farbton auf und geht ins bräunliche über. Unterhalb des Streifens ist

im Profil ein Absinken des pH-Wertes auf 6,5 zu beobachten. Bis zur neutralen Reaktion, die bei 5,60 m Tiefe wieder erreicht ist, ist der Kaolin durch die Eisen-III-Verbindungen hellbraun gefärbt.

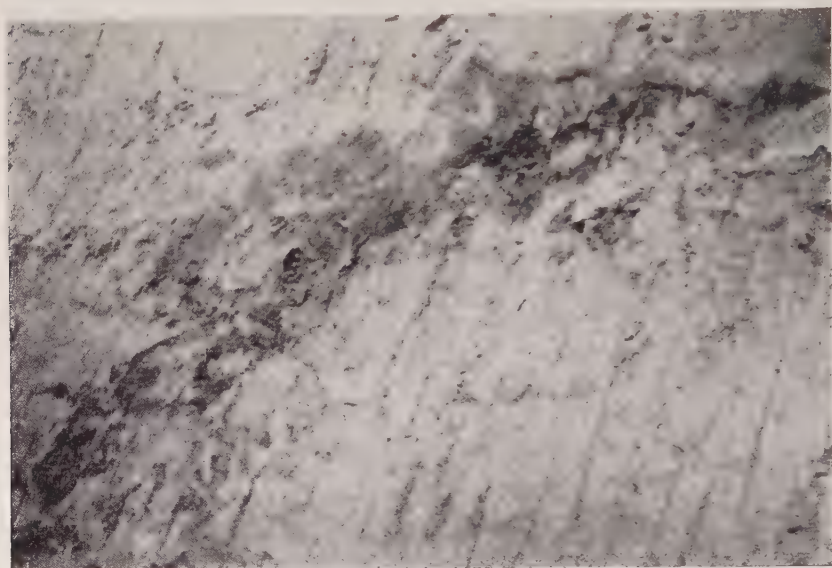


Abb. 8. Der schwarze Streifen in der Kaolingrube in 5 m Tiefe.

Die chemische Analyse dieses Materiales beschränkt sich auf die Bestimmung des Löserückstandes in Königswasser, dem Glühverlust bei 900° C sowie die Feststellung des Gehaltes an Fe_2O_3 und Schwefel.

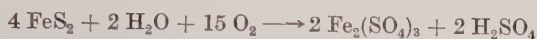
	%	Molquot.
Fe_2O_3	34,84	0,2182
S	28,09	0,8762
Löserückstand . . .	37,15	
Glühverlust	24,61	

Eine Wasserbestimmung nach Penfield ist nicht möglich, da sich in den oberen Teilen des Glasrohres elementarer Schwefel niederschlägt.

Die Debye-Scherrer-Aufnahme sollte entscheiden, ob Pyrit oder Markasit vorliegt. Von dem Material wurden mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung zwei Stäbchenaufnahmen gemacht. Die Belichtungszeit betrug 6 Std. Die Auswertung nach den Tabellen von Urban (36) ergab Pyrit neben Quarz. Die Linien mit folgenden d-Werten stimmen überein (in Angström-Einheiten).

Pyrit:	1,62	1,56	1,207	1,175
	1,155	1,004	0,955	0,913
Quarz:	3,33	1,972	1,82	1,378

Das Absinken des pH-Wertes unterhalb des schwarzen Streifens sowie die Färbung des Kaolins bis zur neutralen Reaktion wird durch die freiwerdende Säure bei der Oxydation des Pyrits verursacht. Das sich bildende Eisen-III-Sulfat zersetzt sich schon im mäßig sauren Medium zu Schwefelsäure und Eisenhydroxyd, das die Braunfärbung hervorruft.



Für die graphische Darstellung der Korngrößenverteilung gibt es zwei Möglichkeiten: die Summenlinie und die Verteilungskurve, wovon erstere bevorzugt angewendet wird, denn diese erlaubt Vergleiche von Sedimenten, die nach verschiedenen Methoden analysiert worden sind.

Bei der untersuchten Probe des Kaolin I wurde vor allem Wert auf die Korngrößenverteilung gelegt. Eine solche Korngrößenanalyse auf mechanischem Wege ist hier durchführbar, obwohl der Kaolin kein Sediment darstellt. Er kann jedoch als leicht aufzubereitendes Lockerprodukt bezeichnet werden. Des weiteren galt das Interesse der Isolierung der Schwerminerale, die den Beweis der Entstehung des Kaolins aus dem Granulit unterstützen.

Der aufbereitete Kaolin I wurde nach dem Verfahren, wie es C. W. Correns und W. Schott (1932) angeben, geschlämmt. Die Fallhöhe betrug für alle Fraktionen 30 cm, die Temperatur des Raumes schwankte zwischen 17,5° und 18,5° C. Die Absetzzeiten sind je nach Korngröße verschieden.

Fraktion	Korngröße	Absetzzeit
I	$\varnothing < 2 \mu$	27 Std.
II	$\varnothing \quad 2-6,32 \mu$	2 ½ Std.
III	$\varnothing \quad 6,32-20 \mu$	15 Min.
IV	$\varnothing \quad 20 \quad -63,2 \mu$	1 ½ Min.
V	$\varnothing > 63,2 \mu$	1 ½ Min.

Zur Gewinnung der Fraktionen, deren Teilchengröße $< 63,2 \mu$ ist, wird die abgelassene Trübe durch ein Kolloidfilter filtriert und dann im Trockenschrank bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das Kaolinmaterial zum Schlämmen für die Ermittlung der Korngrößenverteilung wurde dem Profil in 1,20 m Tiefe entnommen. Zwei Proben mit 10 g und 13 g Einwaage wurden der Schlämmanalyse unterworfen. Nach der Aufbereitung blieben 30,89% auf dem Sieb mit der Maschenweite 0,065 mm als Rückstand. Er wurde nach der Abtrennung der Schwerminerale mit Tetrabromäthan, die 0,28 Gew.-% ausmachen, in folgende Fraktionen durch Siebung aufgeteilt: 65—200 μ , 200—650 μ und $> 650 \mu$. Die Ergebnisse sind in der Tab. 9 zusammengefaßt.

Die Verteilungskurve des geschlämmten Kaolin I zeigt, daß die geringste Korngröße am stärksten vertreten ist und bei der Fraktion

63—200 μ ein ganz schwaches Maximum auftritt. Die sehr schlechte Sortierung ist ein Beweis dafür, daß die Verwitterungsprodukte des Granulites weder eine Umlagerung noch einen Transport erfahren haben. Auch das erhalten gebliebene Gefüge des kaolinisierten Granulites mit seiner Schieferung und Klüftung in dem freigelegten Profil schließen eine Umlagerung völlig aus.

Tabelle 9

Fraktion	Korngröße	%
I	$< 2 \mu$	20,63
II	2 — 6,32 μ	11,48
III	6,32—20 μ	15,96
IV	20 — 63,2 μ	14,14
V	63,2 — 65 μ	3,15
Siebanalyse		
VI	65—200 μ	14,30
VII	200—650 μ	13,85
VIII	$> 650 \mu$	2,46

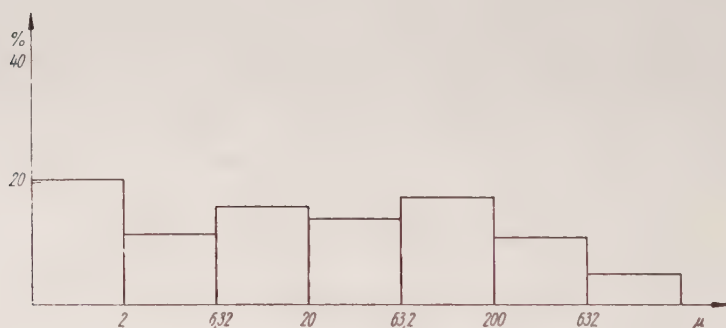


Abb. 9. Die Verteilungskurve des geschlämmten Kaolin I von Sachsenendorf.

Die Auswertung der einzelnen Fraktionen ergab, daß die feinste Fraktion ($< 2 \mu$) vorwiegend aus Kaolinit besteht. Die elektronenmikroskopische Aufnahme (Abb. 10) der ersten Fraktion des geschlämmten Kaolin I zeigt eine idiomorphe Ausbildung des Kaolinites. Außerdem konnten Quarz, Disthen und Orthoklas röntgenographisch nachgewiesen werden. Für diese Minerale sind die Linien mit folgenden d-Werten in Angström-Einheiten charakteristisch.

Kaolinit . . .	7,14	3,57		
Quarz	4,26	3,33	1,537	1,368
Disthen . . .	1,94	1,67	1,62	1,285
Orthoklas . .	3,183	1,453	1,238	1,242

Die Fraktionen II und III wurden nach der von H. F ü c h t b a u e r (14) angegebenen Methode mit zwei verschiedenen Einbettungsmedien

(Mischung aus Nelken- und Zedernholzöl mit $n_1 = 1,54$ und $n_2 = 1,528$) untersucht. Neben wenig Feldspat ($n = 1,528$) — in Fraktion III schätzungsweise 10% — hatten die Minerale eine höhere Lichtbrechung als $n_1 = 1,54$, beurteilt nach der Becke'schen Lichtlinie. Zur Entschei-

3

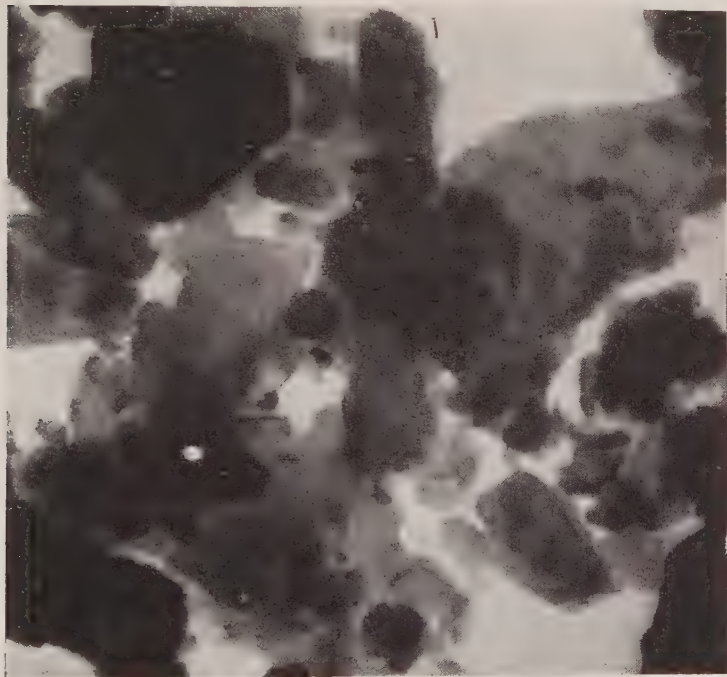


Abb. 10. Idiomorphe Ausbildung des Kaolinites. Vergrößerung: 33 000, 33 mm = 1.

dung, ob Quarz ($n = 1,553$) oder Kaolinit ($n = 1,56$) vorliege, wurden die Streupräparate unter dem Phasenkontrastmikroskop untersucht. Als Einbettungsmittel wurde Nitrobenzol mit dem Brechungsindex $n = 1,552$ verwendet. Danach haben die beiden Fraktionen annähernd folgende Zusammensetzung:

Fraktion II: Quarz und Feldspat 5%, Kaolinit 95%

Fraktion III: Quarz 10%, Feldspat 10%, Kaolinit 80%

Im Hellfeld mit einfach polarisiertem Licht erscheinen die Kaolinitpartikel dunkel (sie sind höher brechend), die Quarze mit einer farbigen Umrandung (es herrscht Brechungsgleichheit von Einbettungsflüssigkeit und Objekt) und die Feldspäte hell. Die Farbunterschiede erlauben eine quantitative Auswertung durch Auszählen.

Eine zweite Möglichkeit zur Unterscheidung von Quarz und Kaolinit ist im Anfärben des Kaolinites gegeben. Nach J a s m u n d (18)

läßt sich Kaolinit mit Benzidin anfärben. Der hellblaue, unreine Farbton verbessert sich etwas durch Zugabe von Eisen-III-Chlorid-Lösung. Außerdem adsorbiert säurebehandelter Kaolinit das purpurrote Safranin-y und das blaugrüne Malachitgrün. Durch Oxydation von p-Aminophenol auf der Mineraloberfläche wird auf dieser ein gelb bis rosa erscheinender Farbfilm erzeugt.

Die höheren Korngrößen der folgenden Fraktionen erlaubten eine Bestimmung und Auszählung mit Hilfe der Konoskopie. Das Auszählen der Achsenbilder von 50 Mineralkörnern je Streupräparat ergab näherungsweise nachstehende Zusammensetzung:

Fraktion IV: 20—30% Feldspat; 70—80% Quarz

Fraktion V: 10—20% Feldspat; 80—90% Quarz

Tab. 10. Der angenäherte prozentuale und gewichtsmäßige Anteil der Hauptbestandteile des geschlämmten Kaolin I

Fraktion	Kaolinit		Quarz		Feldspat	
	%	g	%	g	%	g
I	97	4,7	3	0,2	—	—
II	95	2,6	3	0,1	2	0,1
III	80	3,0	10	0,4	10	0,4
IV	—	—	75	2,6	25	0,9
V	—	—	90	0,7	10	0,1
		10,3		4,0		1,5

Nach der qualitativen Untersuchung der einzelnen Fraktionen des Kaolin I sind die Hauptbestandteile Kaolinit, Quarz und Feldspat. Ein sehr geringer Anteil entfällt auf die Schwerminerale. Vorherrschend ist der Disthen. Granat und Rutil spielen eine untergeordnete Rolle.

Für die beiden Schlammversuche wurden 23 g Kaolin I eingesetzt. Der Rückstand bei der Aufbereitung im Sieb betrug 7.2 g. Er besteht fast nur aus Quarz. Im Atterberg-Zylinder wurden also 15.8 g Kaolin geschlämmt. Auf den Kaolinit des untersuchten Kaolin I entfallen ungefähr 66%, auf den Quarz 25% und auf den Feldspat 9%.

Die schätzungsweise quantitative Mineralzusammensetzung des Kaolin I, die durch die Röntgenanalyse der Fraktion I, durch Auszählen von 200 Teilchen unter dem Phasenkontrastmikroskop der beiden folgenden Fraktionen und durch konoskopische Bestimmungen an den Teilchen von 20—200 μ gefunden wurde, ist graphisch in der Abb. 11 dargestellt.

Der Kaolinit beschränkt sich auf die Fraktionen I—III und fällt dann sehr stark ab. Feldspat und Quarz steigen in diesem Bereich ziemlich gleichmäßig an. In der Fraktion IV durchläuft die Kurve des Feldspates ein Maximum und nimmt anschließend stetig ab. Der Quarz-

gehalt steigt in den kleinsten Korngrößen langsam an, in Fraktion IV sprunghaft auf 70—80% und beherrscht die höheren Fraktionen vollkommen.

Die Schwerminerale wurden aus dem Rückstand der Schlämmanalyse ($\varnothing > 63,2 \mu$) abgetrennt. Die daraus hergestellten Phthalopal-

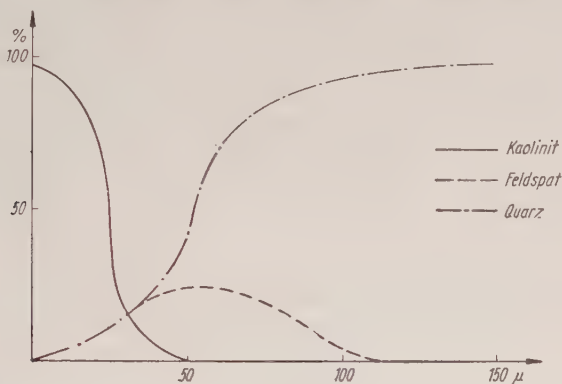


Abb. 11. Die Verteilung von Kaolinit, Quarz und Feldspat im geschlämmten Kaolin I.

streupräparate wurden nur qualitativ ausgewertet. Mengenmäßig überwiegt ganz offensichtlich der Disthen. Außerdem sind Granat, Zirkon und Rutil vorhanden. Die beiden letzteren haben noch eine ziemlich gute Flächenausbildung, meist sind nur die Kanten und Spitzen abgerundet. Der Zirkon erscheint bräunlich und ist etwas trübe. Der Rutil dagegen ist stets rotbraun gefärbt. Vom Disthen wurde nach der Schwebemethode mit Clericischer Lösung das spezifische Gewicht bestimmt (3,640) und somit gute Übereinstimmung mit denjenigen Werten des Disthens gefunden, der aus dem unveränderten Granulit isoliert wurde. Das bedeutet, daß der Disthen kaum kaolinisiert bzw. überhaupt zersetzt ist. Der unveränderte Granulit enthält 7,5 Gew.-% Granat und 0,22 Gew.-% Disthen. Diese Prozentzahlen wurden bei der Auszählung der Dünnschliffe zur Ermittlung des Modalbestandes des Granulites gefunden. Im Kaolin I befinden sich noch 0,28 Gew.-% Schwerminerale. Die geringe Menge an Schwermineralen, die in den einzelnen Fraktionen der Schlämmanalyse verblieben ist, beeinflußt die obige Angabe kaum. Bei der Kaolinisierung ist also unter den gegebenen Bedingungen der Granat zersetzt worden, wie die wenigen Kristalle im Streupräparat beweisen, während der Disthen unverändert vorliegt.

Gerade für Disthen $[\text{Al}_2(\text{O}/\text{SiO}_4)]$ läge rein chemisch die Umwandlung in Kaolinit sehr nahe, aber das sehr fest und dicht gepackte Gitter widersteht außerordentlich zäh der chemischen Zersetzung. Daß die prozentuale Menge an Disthen im unzersetzten Granulit mit derjenigen

im Kaolinit fast übereinstimmt (wie auch die mittleren Durchmesser der Körner in beiden Gesteinen), unterstützt die Annahme, daß sich der ehemalige Granulit von dem Granulit Steinbruch Arrasmühle nicht stark unterschied.

Ein Vergleich des Rohkaolins von Sachsendorf mit dem von Colditz soll kurz gezogen werden. Der Kaolin von Colditz ist durch Verwitterung des Rochlitzer Quarzporphyrs entstanden. Der Quarzporphyr besitzt eine felsitische Grundmasse, in der Orthoklas und meist völlig kaolinisierter Plagioklas ausgeschieden sind. Der Granulit dagegen ist ein feinkörniges Gestein, das sich vorwiegend aus Kalifeldspat und Quarz zusammensetzt. Es ist daher von vornherein nicht zu erwarten, daß die beiden Kaolinarten, die aus diesen Gesteinen hervorgegangen sind, übereinstimmen.

Tab. 11. Analysenwerte in Prozenten

	Rohkaolin aus Quarzporphyr		Rohkaolin aus Granulit	
	Analytiker: H. K l e g		Analytiker: F r. H o f m a n n	
		Molquot.		Molquot.
SiO ₂	73,80	1,2288	72,21	1,2023
Al ₂ O ₃	17,40	0,1707	17,86	0,1752
Fe ₂ O ₃	0,90	0,0056	1,13	0,0071
MgO	0,35	0,0087	0,58	0,0144
CaO	0,28	0,0050	0,56	0,0100
Na ₂ O	0,23	0,0037	0,45	0,0073
K ₂ O	0,25	0,0027	0,31	0,0033
Gl.-Verl.	6,26		6,75	
	99,47		99,85	

Haase und Kleg (16) führen in der Analyse des Rohkaolins aus Quarzporphyr den Glühverlust an. Diese Angabe umfaßt alle Verluste, die der Kaolin beim Glühen bis 900° C erleidet, ohne jegliche Differenzierung in Gesamtwasser, Trockenverlust bis 105° C, Kohlendioxyd und sonstige gasförmig entweichenden Bestandteile. Deshalb sind Gesamtwasser und CO₂ zusammengefaßt und dem Glühverlust gleichgesetzt. Außerdem ist FeO in den Fe₂O₃-Wert einbezogen. Die Gegenüberstellung bringt im Al₂O₃- und SiO₂-Gehalt einen geringfügigen Unterschied. Die Abweichungen von Fe₂O₃, MgO und CaO des Rohkaolins aus Granulit dürften auf die weitgehende Verwitterung des Granates zurückzuführen sein. Für den höheren Alkaligehalt im Rohkaolin aus Granulit ist der erhalten gebliebene Feldspat verantwortlich.

Ogleich die chemischen Analysen der Rohkaoline in den wesentlichen Bestandteilen übereinstimmen, zeigen die Summenlinien einen deutlichen Unterschied in der Korngrößenverteilung. Dieser dürfte vor allem in der Verschiedenheit der ursprünglichen Gesteinsstruktur zu

suchen sein, weniger in der Umwandlung. Die Umwandlungsprodukte Kaolinit und Quarz des feinkörnigen Granulites sind in den kleinen Korngrößen dem Quarzporphyr quantitativ weit überlegen.

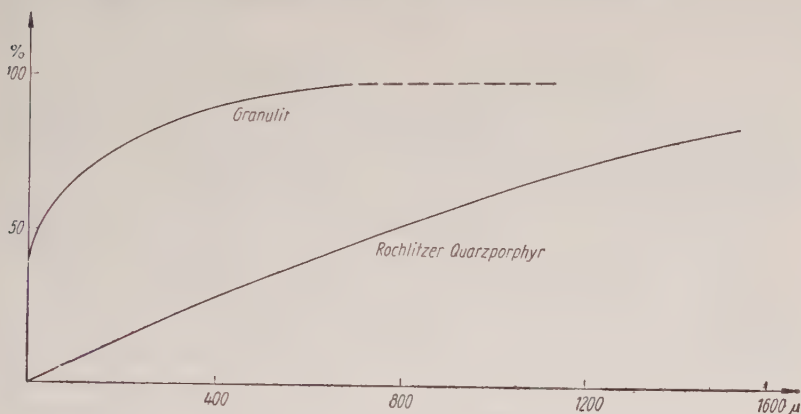


Abb. 12. Vergleich der Summenlinien aus Rohkaolin.

Der Vergleich der Summenlinien in der Abb. 12 hebt diesen Unterschied in dem mengenmäßigen Überwiegen der kleinsten Fraktionen des geschlämmten Kaolin I von Sachsendorf hervor. Die gestrichelte Fortsetzung der Kurve beruht auf der Auswertung von Dünnschliffmessungen. Danach haben die Quarze und Feldspäte im Mittel eine Größe von 2540μ bzw. 2120μ , gemessen senkrecht zur Streckung der einzelnen Bänder im Granulit.

IV. Der Vergleich der Analysenwerte des Granulites mit denen des Kaolins

Da der Kaolin durch die chemische Verwitterung des Granulites entstanden ist, müßten sich die Analysenwerte beider bis auf die Alkali- und Wasserangaben decken. Sehr nachteilig für diesen Vergleich wirkt sich das Fehlen des unmittelbar anstehenden Gesteines aus, da man bis zu diesem in der Grube noch nicht vorgedrungen ist. Der Granulit ändert seinen Modalbestand auf geringe Entfernungen etwas. Das analysierte Material von der Arraser Mühle enthält, wie schon erwähnt, 7,5 Gew.-% Granat und 0,22 Gew.-% Disthen. Der Kaolin ist nicht nur durch die Umwandlung der Feldspäte in Kaolinit entstanden, sondern auch der Biotit und der Granat sind bis auf wenige Reste völlig umgewandelt. Unter den abgetrennten Schwermineralen aus dem geschlämmten Kaolin I fehlt der Biotit vollkommen. Der Disthen dagegen hat keine Veränderungen, sowohl qualitativ als auch quantitativ erfahren. Diese Tatsachen beeinflussen die Differenzen in den beiden Analysen in den SiO_2 -, Al_2O_3 - und den Eisenwerten. Die Werte lassen

sich nahezu ausgleichen, wenn man 5 Gew.-% Granat durch Feldspat ersetzt. Außerdem ist im Kaolin eine Zunahme des SiO_2 und eine Abnahme des Al_2O_3 mit steigender Tiefe festzustellen, eine Tatsache, die auch in den Aufschlüssen bei Colditz beobachtet wird. Wahrscheinlich sind diese Vorgänge mit der Zirkulation der Sickerwässer und deren pH-Wert in Verbindung zu bringen. Die Feldspäte und der Biotit binden im Granulit die Alkalien. Das Kalium und Natrium wird bei der chemischen Verwitterung der Feldspäte und Glimmer frei. Sie werden durch die Sickerwässer weiter in die Tiefe transportiert und bedingen dort das Ansteigen des pH-Wertes ins alkalische Gebiet.

Die Fraktionen II—V der Schlämmanalyse von Kaolin I enthalten noch Feldspat. Dieser verursacht den Alkaligehalt im Kaolin. Wird die Summe der Alkalien von derjenigen des Granulites subtrahiert, so wird der Alkaliwert gefunden, der dem vollkommen verwitterten Feldspat entspricht. Dieser müßte gleich dem nach der Penfield-Methode ermittelten Wasserwert des Kaolins sein. Die Übereinstimmung ist für den Kaolin II (6,50 m Tiefe) wesentlich besser erfüllt als für den Kaolin I.

Eine Adsorption der Alkalien durch den Kaolin ist kaum zu erwarten. Außerdem nimmt sie von den einwertigen Alkalien zu den zweiwertigen Erdalkalien zu, so daß eher eine Bindung von Calcium und Magnesium zu erwarten wäre. Für die minimale Änderung des MgO-Wertes kommt in erster Linie die Umwandlung des Biotites und Granates in Frage. Letztere sowie die Verwitterung des Plagioklases müßten einen relativ höheren CaO-Gehalt ergeben. Die Annahme der Wegführung des Calciums durch das eindringende Wasser unter den gegebenen Bedingungen liegt sehr nahe. Die Streuung des Titangehaltes ist auf eine ungleichmäßige Verteilung des Rutils zurückzuführen, die durch die Auszählung der Dünnschliffe bestätigt wird.

V. Zusammenfassung

Von dem untersuchten Profil aus der Kaolingrube bei Sachsendorf wurden zwei Proben des Rohkaolins aus 1,20 m und 6,50 m Tiefe analysiert, die fast die gleichen Ergebnisse brachten. Die pH-Wert-Messungen ließen eine mit der Tiefe zunehmende Basizität erkennen. Die Schlämmanalyse gewährte einen Einblick in die Korngrößenverhältnisse sowie deren Sortierung und ermöglichte den Vergleich mit dem Rohkaolin aus Quarzporphyr. Die gewonnenen Ergebnisse beweisen die Entstehung des Kaolins aus dem Granulit. Die Untersuchung der einzelnen Fraktionen gab Aufschluß über die mineralogische Zusammensetzung des Kaolins. Danach enthalten die Fraktionen der niederen Korngrößen überwiegend Kaolinit, neben wenig Feldspat und Quarz, der mit der Zunahme der Korndurchmesser stetig ansteigt.

Die chemische Analyse des Granulites wurde durch qualitative und quantitative Bestimmung des Mineralbestandes bestätigt. Zur Er-

leichterung der Aufrechnung desselben wurden aus dem Gestein die Schwerminerale Granat und Disthen isoliert und deren chemische Zusammensetzung geprüft. Durch die Anfärbung des Feldspates mit Kobaltnitrit konnte eine Verwechslung mit Quarz beim Auszählen vermieden werden.

Von den Schwermineralen Granat und Disthen wurden das spezifische Gewicht und die Lichtbrechung bestimmt. Der Brechungsquotient, das spezifische Gewicht und die Bauschanalyse vom Disthen aus dem Gestein und dem Kaolin stimmten überein. Die analogen Untersuchungen für den Granat des Kaolins waren nicht möglich, da dieser bis auf wenige Reste kaolinisiert ist.

Der Vergleich der Analysenwerte von dem Granulit mit denen des Kaolins sowie die Übereinstimmung der Schwerminerale in dem unveränderten Gestein und dem Kaolin können als Beweis für die Umwandlung des Granulites angesehen werden. Die vermutlichen chemischen Umwandlungsvorgänge des Granulites werden kurz diskutiert.

Literatur

1. Becke, F., Unterscheidung von Quarz und Feldspaten mittels Färbung. *Tschermaks Min. Petrogr. Mitteilungen* XII, 257 (1891). *Zschr. für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik* VIII, 547 (1891).
2. Becke, F., Graphische Darstellung von Gesteinsanalysen. *Tschermaks Min. Petrogr. Mitt.* 37, 2 (1925).
3. Becke, F., Chemische Analysen von kristallinen Gesteinen der Zentralkette der Ostalpen. *Denkschr. Akad. d. Wissensch. Wien* 1913.
4. Biltz, H., und Biltz, W., Ausführung quantitativer Analysen. Zürich 1947.
5. Correns, C. W., Barth, T. F. W., und Eskola, P., Die Entstehung der Gesteine. Berlin 1939.
6. Correns, C. W., und Schott, W., Vergleichende Untersuchungen über Schlamm- und Aufbereitungsverfahren von Tonen. *Kolloid-Zschr.* 61, 68 (1932).
7. Credner, H., Das sächsische Granulitgebirge und seine Umgebung. Leipzig 1884.
8. Credner, H., und Dathe, E., Erläuterung zur geol. Spezialkarte des Königreichs Sachsen. Leipzig 1903.
9. Dathe, E., Geologische Karte von Sachsen, Blatt 61, Section Geringswalde-Ringethal.
10. Dettmar, H., und Kircher, H., Tabellen zur Auswertung der Röntgen-Diagramme von Pulvern. Weinheim/Bergstraße 1956.
11. Dittrich, M., Anleitung zur Gesteinsanalyse. Leipzig 1905.
12. Fresenius, R., und Jander, G., Handbuch der analytischen Chemie, III. Teil, Band IA. Berlin 1940.
13. Freund, H., Handbuch der Mikroskopie in der Technik. Band IV, Teil I. Frankfurt/Main.
14. Fuchtbauer, H., Die nichtkarbonatischen Bestandteile des Göttinger Muschelkalkes mit besonderer Berücksichtigung der Mineralneubildungen. *Heidelberger Beitr. z. Min. u. Petr.* 2, 235 (1950).
15. Grubenmann, U., Die kristallinen Schiefer. 2. Aufl. Berlin 1910.

16. Haase, Th., und Kleg, H., Über das Verhalten des Colditzer- und Wiesaer Rohkaolins. Silikattechnik Heft 5, 205 (1955).
17. Hintze, C., Handbuch der Mineralogie. II. Band. Silikate und Titanate. Leipzig 1887.
18. Jasmund, K., Die silikatischen Tonminerale. Weinheim/Bergstraße 1955.
19. Keith, M. L., Selective staining to facilitate Rosiwal analysis. The American Mineralogist **24**, 561—565 (1939).
20. Kordatzki, W., Taschenbuch der praktischen pH-Messung. München 1938.
21. Lamprecht, I., Die Glagolewsche „Punktmethode“ und ihre Anwendung. Zschr. Geologie **3**, Nr. 8, 1085—1094 (1954).
22. Lange, B., Kolorimetrische Analyse. Weinheim/Bergstraße 1956.
23. Lepsius, R., Geologie von Deutschland und den angrenzenden Gebieten. 2. Teil. Das östl. und nördl. Deutschland. Leipzig 1903.
24. Mackowsky, M., Zusammenhänge zwischen Optik und Chemismus der Granite. Bonn 1938.
25. Nicolas, J., Sur le kaolin d'origine hydrothermale des Ploemur (Morbihan). Abgedr. in: C. R. Acad. Franç. Paris **236**, 402—404 (1953).
26. Philipsborn, H. v., Tabellen zur Berechnung von Mineral- und Gesteinsanalysen. Leipzig 1933.
27. Philipsborn, H. v., Beziehungen zwischen Lichtbrechung, Dichte und chem. Zusammensetzung in der Granatgruppe. Leipzig 1928.
28. Pietsch, K., Abriß der Geologie von Sachsen. 2. Auflage. Berlin 1956.
29. Piller, H., Die Phasenkontrastmikroskopie als Hilfsmittel zur Bestimmung von feinkörnigen, speziell dünner, transparenter Minerale. Heidelb. Beitr. z. Min. u. Petrogr. **3**, 307—334 (1952).
30. Rosenbusch, H., und Osann, A., Elemente der Gesteinslehre. Stuttgart 1923.
31. Sander, B., Einführung in die Gefügekunde der geologischen Körper. Teil II. Wien 1950.
32. Scheffer und Schachtschabel, Bodenkunde. I. Teil. Stuttgart 1956.
33. Schumann, H., Optische Bestimmung der räumlichen Orientierung einachsiger Minerale ohne Drehtisch. N. Jahrb. Min. **75**, Abt. A, 110—134 (1939).
34. Schumann, H., Über moldanubische Paraschiefer aus dem niederöstr. Waldviertel zw. Gföhler Gneis und Bittischer Gneis. Min.- u. Petrogr. Mitt. **40**, 161—165 (1929).
 Schumann, H., Zur Bestimmung des Brechungsquotienten von nicht opaken Mineralsubstanzen mit Hilfe des Polarisationswinkels. Nachr. Akad. d. Wiss. Göttingen, Nr. 8, 167—172 (1960).
 Tröger, W. E., Tabellen zur opt. Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Stuttgart 1952.
 Urban, H., Röntgenkartei zur Bestimmung von Ton- und Sedimentmineralien. Kettwig/Ruhr 1954.
 Zirkel, F., Lehrbuch der Petrographie. II. Aufl., III. Band. 1894.

Anschrift des Verfassers: Fritz Hofmann, Dresden A 27, Institut für anorg.- und anorg.-techn. Chemie, Mommsenstraße.

Zur Petrographie und Genese der hydrothermal veränderten rotliegenden Quarzporphyr-Tuffe des Kesselbergs bei Triberg (Schwarzwald)

Von German Müller, Tübingen

Mit 8 Abbildungen im Text

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung	375
A. Bisherige Untersuchungen	376
B. Das Auftreten der Tuffe	377
C. Beschreibung der Tuffe	379
I. Makroskopisch	379
II. Die Korngrößenverteilung im unverfestigten Tuff	380
III. Mikroskopisch	381
IV. Die muscovitischen Glimmerminerale	385
1. Verteilung auf die Kornklassen; Ausbildung und optische Eigenschaften	385
2. Röntgenographische Untersuchungen	387
3. Chemismus der Glimmerminerale	388
4. Benennung der Glimmerminerale	390
V. Die verfestigten Kesselbergtuffe	391
D. Die Genese der umgewandelten Kesselbergtuffe	391
I. Chemismus — Mineralbestand	391
II. Unverfestigter — verfestigter — jaspisähnlicher Tuff	393
III. Struktur und Textur	395
IV. Herkunft der Kesselbergtuffe	395
Literatur	396

Zusammenfassung

In den als „verkieselte Porphyrtuffe“ bezeichneten Gesteinen des Kesselbergs bei Triberg kommen völlig unverfestigte Tuffpartien vor, die granulometrisch, chemisch und röntgenographisch untersucht wurden.

Die mechanische Analyse ergibt eine fast gleichmäßige Kornverteilung ohne ausgeprägtes Maximum über den gesamten Korngrößenbereich $< 2 \mu$ bis 63μ hinweg, woraus eine ungewöhnliche Summenkurve resul-

tiert, die Ähnlichkeit mit Summenlinien von porphyrischen ungeschichteten Tuffen des Tobasees (Sumatra) zeigt.

Die Tuffe bestehen aus einer vorwiegend mikrokristallinen „Grundmasse“ aus Quarz, Hydromuscovit mit extrem niedriger Doppelbrechung und wenig Hämatit, in der „Porphy Quarze“ und Muscovitkristalle Einsprenglinge bzw. Blasen bilden. Sehr selten sind Biotit, Zirkon, Apatit, Rutil und Pistazit.

Hydromuscovit und Muscovit unterscheiden sich außer dem verschiedenen optischen Verhalten in ihrem Strukturaufbau: Hydromuscovit ist einschichtig monoklin (1 M), Muscovit zweischichtig monoklin (2 M) aufgebaut.

Der K_2O - und Al_2O_3 -Gehalt der muscovitischen Glimmerminerale ist niedriger, der SiO_2 - und H_2O -Gehalt höher als der theoretischen Muscovitzusammensetzung entspricht („high silica sericite“ Schaller's).

Die unverfestigten Tuffe haben ein nahezu gleiches Al_2O_3/SiO_2 -Verhältnis wie die sauren rotliegenden Quarzporphyre des nördlichen Schwarzwaldes oder wie gewisse oberrotliegende pyroklastische „Tonsteine“ des Saar — Nahe-Gebietes. Wesentlicher Unterschied ist der weitaus geringere K_2O -Gehalt der Kesselbergtuffe.

Die verfestigten, harten Kesselbergtuffe unterscheiden sich von den unverfestigten Tuffen durch einen höheren Quarzanteil. Der heutige Mineralbestand und Chemismus der Tuffe wird folgendermaßen gedeutet: Terrestrisch abgelagerte, ungeschichtete porphyrische Tuffe, die einem sauren, kalireichen Magma entstammen, wurden bald nach ihrer Ablagerung durch tektonische Vorgänge erfaßt (saalische Phase der varistischen Gebirgsbildung), mit denen ein Aufdringen hydrothormaler Lösungen verbunden war. Durch zunächst SiO_2 -freie Lösungen wurde der gesamte Orthoklas- (bzw. evtl. vulkanisches Glas) Anteil der Tuffe in ein Gemenge von muscovitischem Glimmer + Quarz unter teilweiser Wegfuhr von Kalium umgewandelt, wobei sich zunächst bei relativ hoher Temperatur die 2 M-Muscovitmodifikation, bei abnehmender Temperatur die 1 M-Tieftemperaturmodifikation bildete. Erst in einer zweiten Hydrothermalphase — mit SiO_2 -reichen Lösungen — die jedoch nicht mehr sämtliche Tuffbereiche vollständig erfaßte, kam es zur Verfestigung des größten Teils der Kesselbergtuffe durch Quarzabscheidung in den Porenräumen der Tuffe.

A. Bisherige Untersuchungen

Die „verkiesselten Porphyrtuffe“ des Kesselberggebietes bei Triberg im Schwarzwald weckten schon früh das Interesse von Geologen und Petrographen. Bereits 1883 gibt Williams (20) eine ausführliche petrographische und chemische Beschreibung des in den Steinbrüchen am Kesselberg gewonnenen Schottermaterials und kann hierbei schon auf Beobachtungen fußen, die Vogelgesang (17) 1872 veröffentlichte.

Während Vogelgesang glaubte, „ein echt massiges Gestein“ vorliegen zu haben, deutete Williams dieses eigenartige Gestein als verkieselten Porphyrtuff, der „im wesentlichen aus kleinen Fragmenten von Quarz und einem farblosen, glimmerartigen Mineral besteht“. Als untergeordneten Bestandteil beobachtete Williams größere, unregelmäßige Bruchstücke von Quarz, „die alle Eigenschaften des Quarzes der Porphyre zeigen“. Den hohen Wasser- und niedrigen Alkaligehalt des Gesteins führte Williams auf eine weit fortgeschrittene Zersetzung des Feldspats zu einem „kaolinartigen Mineral“ zurück.

In einer Gesamtübersicht des permischen Vulkanismus des Schwarzwaldes durch Weyl (18) im Jahre 1938 werden die Tuffe des Kesselbergs nur kurz erwähnt: „Die Kesselbergtuffe sind so weitgehend verkieselt, daß die von Williams mitgeteilten Analysen für die Beurteilung der ursprünglichen Verhältnisse bedeutungslos sind.“

1955 unternahm Schyle (13) den Versuch einer Deutung der Verkieselungserscheinungen in den Gesteinen im Bereich der Kesselbergstörung (Abb. 1). Es ist zumindest ungewöhnlich, daß eine Untersuchung mit dem Hauptthema Verkieselung überhaupt keine eigenen analytischen Daten, insbesondere SiO_2 -Bestimmungen enthält, weit schwerwiegender ist jedoch, daß Schyle zur Bestimmung des Mineralbestandes der Tuffe ausschließlich Dünnschliffe heranzog und so zu dem Schluß kam, bei den verkieselten Tuffen handle es sich um Gemenge aus feinkörnigem Quarz und Kaolinit mit wenig größerem „detritären Quarz“ (?) und „hellem Glimmer“. Eine einzige Röntgenaufnahme oder die Bestimmung der Lichtbrechung des feinkörnigen Mineralanteils hätte aufzeigen müssen, daß im gesamten Gestein überhaupt kein Kaolinit vorliegt.

B. Das Auftreten der Tuffe (Abb. 1)

Die Tuffe des Kesselbergs liegen ca. 4 km SSE von Triberg am südlichen Rand des Triberger Granitmassivs in der sog. „Kesselberger Bruchzone“. In dieser NNW-streichenden, im Gebiet des Kesselbergs ca. 500 m breiten Zone, blieben Teile des Rotliegenden durch frühzeitige Absenkung vor der Abtragung bewahrt. Im W wird die Störungszone durch den Triberger Granit, im E durch Paragneise des metamorphen Grundgebirges begrenzt. Im Gebiet des Kesselbergs ist der Bereich des Rotliegenden durch mehrere, z. T. noch im Betrieb befindliche Steinbrüche, gut aufgeschlossen.

Das Unterrotliegende wird vorwiegend aus mehr oder weniger stark kaolinitisierten Arkosen aufgebaut, die z. T. feinkonglomeratische Einschaltungen enthalten. Den oberen Abschluß des Unterrotliegenden bilden flach auflagernde rote Lettenschichten.

Das Mittelrotliegende¹⁾ wird aus dem „verkieselten Porphyrtuff“ gebildet und ist etwa 3 km entlang der Hauptstörung zu verfolgen. Die besten Aufschlüsse liegen in den ca. 12 m hohen Wänden des Steinbruchs Brucher beim Gasthaus Hirzwald.

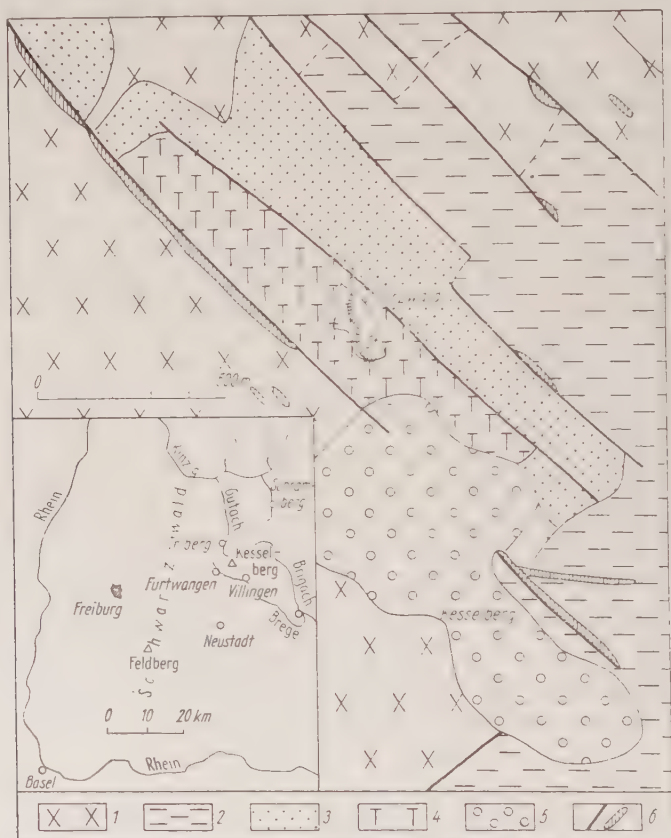


Abb. 1. Geologie des Kesselberg-Gebietes bei Triberg nach der geologischen Karte 1:25 000 von Sauer (11) und einer Kartierung von Schyle (13). Zeichenerklärung: 1 Triberger Granitmassiv, 2 haupts. Paragneise, 3 Unterrotliegendes, 4 „Porphyrtuff“ des Kesselbergs, 5 Buntsandstein, 6 Verwerfungs-
linien und Zonen intensiver Verkieselung. St in Kartenmitte: Steinbrüche Brucher

Im Hangenden der Tuffe treten stellenweise braunrote Konglomerate auf, die als wesentliche Komponente bereits verkieselten Kesselberg-tuff enthalten und ins Oberrotliegende gestellt werden müssen.

¹⁾ Im Bereich des Schwarzwaldes ist — hauptsächlich mangels Neubearbeitung — die noch aus dem vorigen Jahrhundert stammende Gliederung des Rotliegenden in drei Stufen, Unter-, Mittel- und Ober-Rotliegendes, gebräuchlich. Im wesentlichen dürfte das Mittelrotliegende jenen Zeitabschnitt des durch die saalische Phase der varistischen Gebirgsbildung bedingten subsequenten Vulkanismus an der Wende Unter-/Oberrotliegendes umfassen.

C. Beschreibung der Tuffe

I. Makroskopisch

In der Normalausbildung gleicht der „verkieselte Porphyrtuff“ völlig einem dichten Jurakalk, wie schon Williams anführt. Sauer (11) vergleicht das Äußere des Gesteins mit einem lithographischen Kalk oder einem dichten Hornstein. Die Farbe ist vorwiegend gelblichgrau bis rötlich- oder grünlichgelb. Der Bruch ist flachmuschelig bis scharfkantig-splitterig. Das Gefüge ist „vollkommen dicht mit dem eigen-



Abb. 2. Ein beim Abbau umgangener „fauler Stein“ mit völlig unverfestigten Tuffen. Nördlicher Steinbruch Brucher.

thümlichen Aussehen, welches man als felsitisch zu bezeichnen pflegt“ (Williams). Vereinzelt treten bis mm-große fettglänzende Quarze auf.

Die Härte ist groß und macht zusammen mit der hohen Druckfestigkeit das Gestein zu einem guten Straßenbaumaterial.

In Gebieten mit starker Zerklüftung sind rotbraune bis violette Farbtöne vorherrschend, die häufig bänderartig oder fleckig das Gestein unregelmäßig durchsetzen. In unmittelbarer Nachbarschaft von Störungen, die meist quer zur Hauptstörungsrichtung verlaufen, zeigen die Tuffe z. T. nahezu jaspis- bis achatähnliche Ausbildung mit verschiedenfarbiger Bänderung, großer Härte und scharfkantigem, splitterigem Bruch. In Drusenräumen tritt Quarz und Eisenglanz auf.

Stark abweichend von der Normalausbildung sind Tuffbrekzien, die ebenfalls an Störungsbereiche gebunden sind und als tektonische Brekzien aufgefaßt werden müssen, sowie dichte Tuffe, die zahlreiche mm- bis

cm-große weißliche runde bis linsenförmige Mineralaggregate enthalten, die aus Hydromuscovit und einem bisher unbekannten dioktaedrischen Mineral mit Chloritstruktur bestehen, das an anderer Stelle besprochen wurde [Müller (9a)].

Schichtung fehlt bzw. ist nur in einigen wenigen Gesteinspartien schwach angedeutet.

Ausnahmen hinsichtlich des Verfestigungsgrades und der Härte bilden einige in den Steinbrüchen Brucher während der letzten Jahre und Jahrzehnte angefahrne Gesteinsmassen von jeweils mehreren Zehnern bis Hunderten von Kubikmetern, die von den Arbeitern als „fauler Stein“ bezeichnet werden und auf Halde gekippt oder im Abbaubetrieb umgangen wurden (Abb. 2). Im frischen Anschnitt unterscheiden sich diese unregelmäßig begrenzten Gesteinskörper, die ohne erkennbaren Übergang in den harten Tuffen stecken, kaum von diesen. Bei Einwirkung von Wasser zerfällt der „faule Stein“ jedoch völlig in eine schlammige Masse, die beim Austrocknen durch tiefe Trockenrisse in polygonale Scherben zerbricht.

Von Schyle wird diese Tuff-Varietät nicht erwähnt.

II. Die Korngrößenverteilung im unverfestigten Tuff

Der völlig unverfestigte Tuff des Kesselberges bot in idealer Weise die Möglichkeit, ohne jede mechanische oder chemische Aufbereitung granulometrisch untersucht zu werden. Durch Behandlung des Tuffs mit 0,01-n Natriumpyrophosphatlösung konnte völlige Dispergierung erreicht werden.

Tab. 1. Sieb- und Schlämmanalyse
des unverfestigten Tuffs

Kornklasse mm	Gew.-%
> 0,2	Sp.
0,2 — 0,063	1,0
0,063 — 0,020	23,2
0,020 — 0,006	27,2
0,006 — 0,002	23,2
< 0,002	25,4
Summe	100,0

Tab. 1 enthält das Ergebnis von Sieb- und Schlämmanalyse, Abb. 3 dessen graphische Darstellung. Über 99% des gesamten Tuffmaterials haben einen Korn- (bzw. Äquivalent-) Durchmesser von kleiner als 0,063 mm und sind auf die vier feinkörnigsten Kornklassen der Tab. 1 nahezu gleichmäßig verteilt. Dies resultiert in einer Summenkurve, die nahezu einer Geraden entspricht.

Der Sortierungskoeffizient $\downarrow Q_3/Q_1$ beträgt $3,33 =$ sehr schlechter Sortierungsgrad, der Mediandurchmesser ist $0,006$ mm. Im Sand-Silt-Ton-Dreieck [Müller (9)] fällt das Gestein in den Bereich von „Ton-silt“ (= stark toniger Silt).

Die Korngrößenverteilung, bei der ein ausgeprägtes Maximum fehlt und die Summenkurve einer Geraden angenähert ist, weicht völlig von

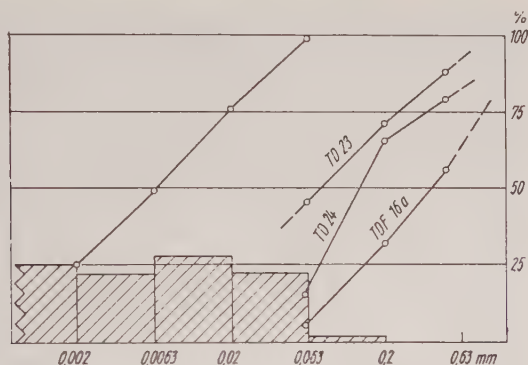


Abb. 3. Histogramm und Summenkurve des unverfestigten Tuffs. Zum Vergleich Summenkurven des ungeschichteten porphyrischen Tuff-Typus vom Tobasee (Sumatra) aus Correns und Leinz (3)

normalen klastischen wind- oder wassertransportierten Sedimenten ab, zeigt jedoch gute Übereinstimmung mit den von Correns und Leinz (3) beschriebenen pyroklastischen Sedimenten des Tobasees (Sumatra) vom ungeschichteten porphyrischen Typus, deren Mediandurchmesser jedoch bedeutend höher ist (Abb. 3).

III. Mikroskopisch

Sämtliche Tuffvarietäten bestehen zu über 90% aus einer mikrokristallinen „Grundmasse“ aus Quarz und Hydromuscovit, die dicht miteinander verwachsen sind. Daneben tritt Hydromuscovit auch in größeren Kristallen oder in Aggregaten auf (vgl. den folgenden Abschnitt). Auch die Einzelkörner der unverfestigten Tuffe bestehen zum größten Teil aus Quarz-Hydromuscovitaggregaten, lediglich in der Fraktion $< 2 \mu$ überwiegen die nichtaggregierten Einzelminerale.

Untergeordnet tritt Hämatit in runden Körnern auf oder bildet feinstverteilt das rote Pigment zahlreicher Tuffpartien.

Sehr auffällig sind die in der „Grundmasse“ auftretenden, bis 2 mm großen Quarze (Abb. 4—5), die häufig hypidiomorph bis idiomorph ausgebildet sind und in ihrer Tracht dem Einsprenglingsquarz („Porphy-quarz“) saurer Eruptivgesteine entsprechen. Die Kristalle sind meist stark magmatisch korrodiert und zeigen häufig kataklastische Struktur. Bruchstücke von Porphyquarzen sind in den Tuffen recht häufig.

Ebenfalls deutlich sich aus der „Grundmasse“ abhebend sind bis 2 mm große dünntafelige Muscovitkristalle (Abb. 6), die bedeutend stärker doppelbrechend als der Hydromuscovit der „Grundmasse“ sind.

Als Seltenheit tritt dunkelgrüner pleochroitischer Biotit mit reichlich Hämatitausscheidungen in den Tuffen auf.



Abb. 4. „Porphyryquarz“, stark korrodiert und mit kataklastischer Struktur in einer mikrokristallinen „Grundmasse“. Reichlich Hämatit

Feldspäte konnten weder optisch noch röntgenographisch nachgewiesen werden, wie auch sichere Pseudomorphosen von Quarz-Hydromuscovit nach Feldspat fehlen.

Als Akzessorien treten Apatit, Zirkon, Rutil und Epidot auf.

Epidot bildet größere hypidiomorphe hoch lichtbrechende Kristalle von hell-gelblichgrüner Farbe und sehr schwachem Pleochroismus. Nach den optischen Eigenschaften liegt die Fe-haltige Varietät Pistazit [Tröger (16)] vor. In den von uns untersuchten Gesteinen konnte Pistazit

stets nur in Einzelkristallen als Seltenheit beobachtet werden; zu Zeiten Williams' scheint Epidot in einzelnen Tuffvarietäten recht häufig gewesen zu sein. In einer grünen Gesteinsvarietät beschreibt Williams winzige grünliche Kristallaggregate (denen das Gestein seine Farbe ver-

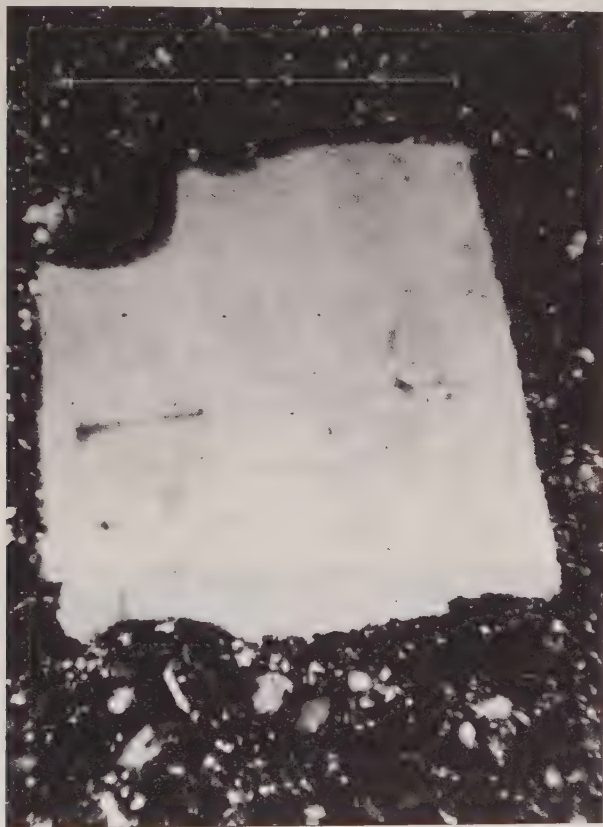


Abb. 5. Bruchstück eines Porphyrquarzes. „Grundmasse“ aus Quarz und Hydromuscovit. + Nicols

dankt) mit hoher Doppelbrechung aus einem wahrscheinlich epidotähnlichen Mineral.

Apatit bildet völlig idiomorphe langprismatische Kristalle, die keinerlei Abrundung zeigen. Zirkon tritt ebenfalls idiomorph in prismatischen Kristallen auf.

Rutil konnte vor allem als Einschuß in Quarz beobachtet werden, Williams fand außerdem Rutil in Form der „charakteristischen herzförmigen Zwillinge“.

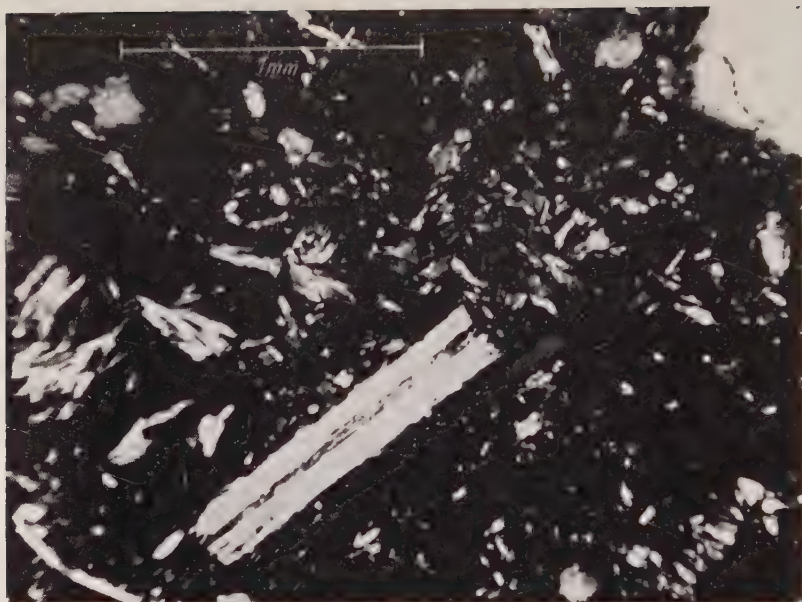


Abb. 6. 2 M-Muscovit als Blasen in der „Grundmasse“. + Nicols

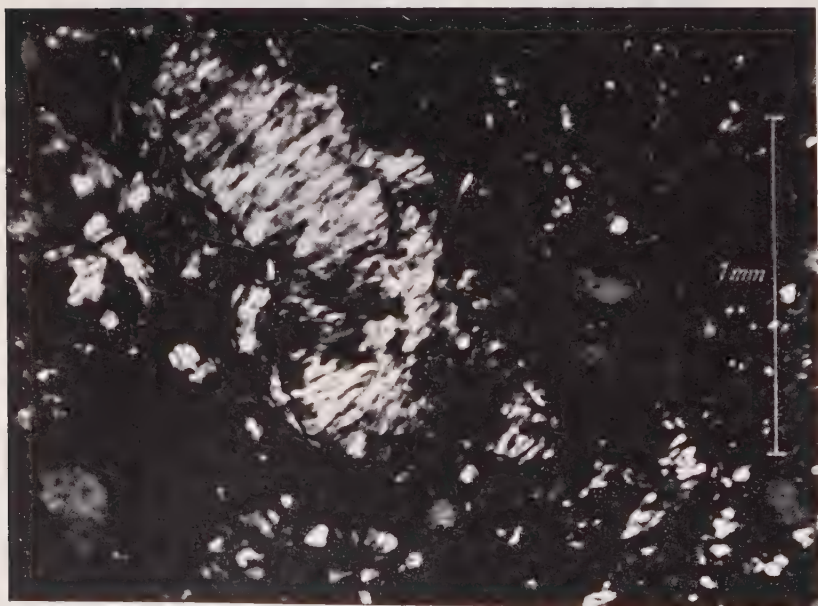


Abb. 7. Aus dünnen Lamellen aufgebauter 1 M-Hydromuscovitkristall, stark gekrümmt. + Nicols



Abb. 8. Aggregat aus prismatischem, wurmförmig gekrümmtem I M-Hydromuscovit mit Teilbarkeit senkrecht und parallel zur Prismenzone. Oben Mitte sphärolithischer I M-Hydromuscovit. + Nicols

IV. Die muscovitischen Glimmerminerale¹⁾

1. Verteilung auf die Kornklassen; Ausbildung und optische Eigenschaften

Muscovitische Glimmerminerale treten in sämtlichen Kornfraktionen der Kesselbergtuffe auf, in den unverfestigten Tuffen machen sie ca. ein Drittel des gesamten Mineralbestandes aus. Auf die einzelnen Sieb- und Schlämmfraktionen verteilt, ergibt sich folgendes Bild (Tab. 2):

Tab. 2. Anteil von Quarz und Glimmer in den einzelnen Kornklassen sowie Auftreten verschiedener Muscovit-Modifikationen

Kornklasse μ	Quarz %	Glimmer %	Struktur
< 2	8	16	1 M
2— 6	10	13	1 M (+ 2 M)
6—20	23	4	1 M + 2 M
20—63	22	1	2 M
Summe	63	34	1 M (+ 2 M)

¹⁾ Die Bezeichnung „Glimmer“ ist im folgenden nur noch im Sinne von „dioktaedrischem Glimmer“ (Muscovit — Hydromuscovit) zu verstehen.

Der Quarzgehalt wurde durch quantitative röntgenographische Phasenanalyse nach den bei v. Engelhardt (5, 6) angegebenen Verfahren bestimmt, die Glimmergehalte ergeben sich aus dem Differenzbetrag (abzüglich ca. 3% für Hämatit usw.).

Über 80% des gesamten Glimmeranteils liegen in Korngrößenbereichen $< 6 \mu$. Sie bilden den feinschuppigen Hydromuscovit der „Grundmasse“ oder größere Einzelkristalle, die jedoch bei der Schlämmanalyse in einzelne dünne Blättchen zerfallen.

Die Lichtbrechung dieses Hauptanteils wurde in Streupräparaten im Phasenkontrastverfahren mittels der Immersionsmethode an gut ausgebildeten hexagonalen Blättchen bestimmt. Es wurden gefunden:

$$n_z \approx n_y = 1,580 \pm 0,002; \quad n_x = 1,574 \pm 0,002$$

$$n_z - n_x = \oplus 0,006$$

Die Höhe der Doppelbrechung ist für Mineralien der Muscovit-Illit-Reihe extrem niedrig, sie liegt bei Muscovit je nach Fe-Gehalt zwischen 0,036—0,054 [Tröger (16)], bei Illit zwischen 0,025—0,035 [Correns und Piller (4)]. Niedrigere Werte (0,020) fand Norin (10) für authigene illitische Glimmer in rezenten Sedimenten des Mittelmeeres: den bisher niedrigsten Wert (0,005 bei $n_z = 1,580$ wie in unserem Material) beobachtete Bramm al u. Mitarb. (1) im Hydromuscovit von Ogofau, England, einem Glimmermineral hydrothermalen Entstehung, das auch in chemischer Beziehung sehr gute Übereinstimmung mit dem Hydromuscovit des Kesselberges zeigt.

Die Glimmerblättchen sind völlig farblos, der Achsenwinkel ist klein.

Der Glimmeranteil der grobkörnigeren Fraktionen, insbesondere im Bereich $> 0,02 \text{ mm}$, zeigt für die Fe-freien Muscovit normalen optischen Eigenschaften: $n_z = 1,589 \pm 0,002$, Höhe der Doppelbrechung 0,035, Achsenwinkel $2V_x = \text{ca. } 40^\circ$.

Die Ausbildung des Hydromuscovits der „Grundmasse“ ist blättchenförmig, hexagonale Querschnitte sind relativ selten. In den verkieselten Tuffen sind die Blättchen häufig stark verbogen.

Prismatische Hydromuscovitkristalle, die bis zu 1 mm Länge erreichen, treten in sämtlichen Tuffvarietäten mehr oder weniger häufig auf. Die Kristalle werden aus dünnen Lamellen aufgebaut, die oft gegeneinander stark verschoben sind und so ein wurmförmiges Aussehen der Kristalle bedingen (Abb. 7—8).

Bei einem Teil der prismatischen Kristalle ist neben der Spaltbarkeit senkrecht zur Prismen-Längsrichtung $[[/](001)]$ eine ausgeprägte Teilbarkeit parallel hierzu vorhanden (Abb. 8), die bereits Norin (10) von den schon weiter oben erwähnten authigenen Illitkristallen beschreibt.

Recht selten sind rundliche sphärolithische Hydromuscovit-Aggregate, die unter + Nicols das Brewster'sche Kreuz zeigen (Abb. 8 oben).

2. Röntgenographische Untersuchungen

Von sämtlichen Kornklassen der unverfestigten Tuffe wurden texturfreie (Mischung mit Korkpulver) und Texturpräparate mit dem registrierenden Zählrohrgoniometer und z. T. mit der Guinier-Kamera nach v. Wolf aufgenommen.

Die (001)-Reflexe des Glimmeranteils sämtlicher Kornfraktionen sind völlig scharf und symmetrisch ausgebildet, bei allen anderen Reflexen kann eine deutliche Abnahme der Schärfe mit abnehmender Korngröße beobachtet werden. Die Diagramme sind sehr linienreich und enthalten sämtliche Muscovit-Reflexe. $d_{001} = 9,96 \text{ \AA}$.

Zur Bestimmung der polymorphen Muscovit-Modifikationen wurde der für deren Unterscheidung wichtige Bereich zwischen $4,1\text{--}2,58 \text{ \AA}$ herangezogen und mit Angaben von Yoder und Eugster (21) für die 1 M- und 2 M-Modifikation verglichen (Tab. 3).

Tab. 3. Vergleich der d-Werte im Bereich $4,1\text{--}2,58 \text{ \AA}$ von Kesselbergtuff-Glimmern
(texturfreies Präparat aus der Gesamtprobe des unverfestigten Tuffs) mit 1 M- und 2 M-Muscovit nach Yoder und Eugster (21)

1 M-Muscovit		2 M-Muscovit		Kesselbergtuff	
d in \AA	I.	d in \AA	I.	d in \AA	I.
4,115	16	4,109	14	4,110	s
		3,973	12	—	
		3,889	37	3,883	s
		3,735	32	3,741	ss
3,660	60			3,664	st
		3,500	44	3,497	s
3,356	100	3,351	100	3,338	st st (+ Qz)
		3,208	47	3,202	s
3,073	50			3,079	m
		2,999	47	3,000	s
2,926	6			—	
		2,871	35	2,872	ss
		2,803	22	—	
2,689	16			2,690	s—m (+ Häm.)
		2,589	50	2,588	s—m

Das Ergebnis zeigt sehr deutlich, daß im Kesselbergtuff die ein- und zweischichtige monokline Muscovitmodifikation nebeneinander auftreten, wobei in der Gesamtprobe des unverfestigten Tuffs die 1 M-Modifikation um ein Mehrfaches häufiger ist als die 2 M-Modifikation. Untersucht man die einzelnen Kornklassen auf ihren 1 M- und 2 M-Muscovitanteil, so ergibt sich folgendes Bild (Tab. 2): In der feinkörnigsten Fraktion $< 2 \mu$ tritt nur 1 M-, in der grobkörnigsten Fraktion nur 2 M-Muscovit auf. Von $2\text{--}6 \mu$ ist 2 M-Muscovit nur in Spuren vorhanden, zwischen $6\text{--}20 \mu$ macht die 2 M-Modifikation etwa ein Drittel des gesamten Glimmeranteils aus.

Aus der Schärfe der Basisreflexe kann auf das Nichtvorhandensein der einschichtig ungeordneten 1 Md-Modifikation geschlossen werden.

3. Chemismus der Glimmerminerale.

Die chemische Analyse des unverfestigten Kesselbergtuffs (Tab. 7, Spalte 1) bietet durch das Fehlen bzw. nur in Spuren-Vorhandensein zahlreicher Elemente (Fe^{++} , Mn, Mg, Ca und Na) bei bekanntem Mineralbestand und der Möglichkeit, den Quarzanteil sehr genau röntgenographisch zu bestimmen, die Voraussetzung, den Chemismus des Glimmeranteils hinreichend exakt errechnen zu können.

Rechnet man nach Abzug von Fe_2O_3 (für Hämatit) und 63,6% SiO_2 für Quarz die noch verbleibenden Oxyde auf H_2O -freie 100% um (TiO_2 wurde ebenfalls für die Berechnung weggelassen, da zumindest ein Teil als Rutil vorliegt), so ergibt sich für den Glimmeranteil die Zusammensetzung $\text{SiO}_2 = 48,5\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 36,5\%$, $\text{K}_2\text{O} = 9,2\%$ und $\text{H}_2\text{O}^+ = 5,8\%$.

Diese Zusammensetzung stimmt außerordentlich gut mit dem Chemismus des bereits erwähnten Hydromuscovits von Ogofau (1) überein, jedoch nicht mit dem eines typischen Illits (Tab. 4). Im Vergleich zum Muscovit (theoretische Formel $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$) ist der K_2O - und Al_2O_3 -Gehalt zu niedrig, der H_2O - und SiO_2 -Gehalt um ein Geringes zu hoch. Dies drückt sich deutlich in der aus der Analyse errechneten Formel (Tab. 5) für unser Glimmermineral aus. Nur ca. vier Fünftel aller möglichen Plätze für K^+ und Na^+ sind durch K^+ besetzt. Nach Ganguly (7) und Brown und Norrish (2) kann K^+ in Hydroglimmern durch das Oxonium-Ion H_3O^+ , das einen ähnlichen Ionenradius wie das K^+ aufweist, substituiert werden.

Tab. 4. Chemischer Vergleich des Kesselberg-Glimmers (aus Gesamtanalyse errechnet) mit Hydromuscovit von Ogofau (Bramm al u. Mitarb. 1) und Illit von Fithian/Ill. (aus Grim und Rowland, Amer. Miner. 27, 746 [1941])

	Glimmer Kesselberg	Hydromuscovit Ogofau	Illit Fithian/Ill.
SiO_2	48,5	46,54	51,22
Al_2O_3	36,5	36,37	25,91
TiO_2	?	0,17	0,53
Fe_2O_3	—	0,72	4,59
FeO	—	0,36	1,70
MgO	—	0,50	2,84
CaO	—	0,15	0,16
Na_2O	—	0,46	0,17
K_2O	9,2	8,06	6,09
H_2O^+	5,8	6,31	7,14
H_2O^-		0,52	

Tab. 5. Formel des Hydromuscovits vom Kesselberg und Vergleich mit Hydromuscovit von Ogofau sowie Illit von Fithian. Formeln berechnet nach Brown und Norrish (2)

Mineral	K	Na	H ₂ O	Ca	Σ	Al	Mg
Muscovit theoretischer Wert	1				1	2	
Hydromuscovit Kesselberg	0,82	—	0,16	—	0,98	2	—
Hydromuscovit Ogofau	0,65	0,02	0,22	0,02	0,92	1,88	0,04
Illit, Fithian	0,51	0,02	0,38	0,01	0,92	1,38	0,28

Tab. 5 (Fortsetzung)

Mineral	Fe ³	Fe ²	Ti	Σ	Al	Si	O	OH
Muscovit theoretischer Wert .				2	1	3	10	2
Hydromuscovit Kesselberg	?	—	?	2	0,82	3,18	10	2
Hydromuscovit Ogofau	0,05	0,01	—	1,98	0,68	3,32	10	2
Illit, Fithian	0,22	0,09	0,27	2,01	0,62	3,37	10	2

Der für Muscovit zu hohe Si-Gehalt wird häufig in Sericiten [„high silica sericite“ Schallers (12)] sowie ganz allgemein in Hydromuscovit und Illit beobachtet und beruht auf einer Substitution $\text{Si} \rightarrow \text{KAl}$ bzw. $\text{MgSi} \rightarrow 2 \text{Al}$ [vgl. hierzu Yoder und Eugster (21)].

Nachdem optisch und röntgenographisch zwei verschiedene Glimmerarten voneinander unterschieden werden konnten, deren Hauptvorkommen in bestimmte Korngrößenbereiche fällt, interessiert die Frage, ob zwischen diesen Glimmermineralien auch Unterschiede im Chemismus, insbesondere im Alkaligehalt, bestehen.

An farblosen Glimmerblättchen der Kornklasse $> 0,063 \text{ mm}$ konnte der K_2O -Gehalt flammenphotometrisch auf 9,32% bestimmt werden. Damit ist der K_2O -Gehalt gegenüber der errechneten Analyse für die Summe von ca. 80—90% feinkörnigem und ca. 10—20% gröberkörnigem Glimmer mit verschiedenen optischen Eigenschaften nur geringfügig höher und liegt sicherlich noch innerhalb des Fehlerbereiches, der sich aus den verschiedenartigen Bestimmungsmethoden sowie aus der rechnerischen Ermittlung der Glimmerformel aus der Gesamtanalyse des Tuffes ergibt.

4. Benennung der Glimmerminerale

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde für das feinkristalline, niedrig doppelbrechende 1 M-Glimmermineral die Bezeichnung Hydromuscovit, für die größeren Kristalle mit hoher Doppelbrechung und 2 M-Struktur die Bezeichnung Muscovit gewählt.

Nach einem neueren Nomenklaturvorschlag von Taboada und Ferrandis (15), Tab. 5, müßten beide Glimmerarten auf Grund ihres hohen K_2O -Gehaltes als Muscovit bezeichnet werden bzw. als Sericit, wenn der Si-Gehalt höher, der K-Gehalt niedriger als im Muscovit liegt, das Material feinkörnig ist und unter hydrothermalen Bedingungen (hauptsächlich durch Umwandlung von Feldspäten) gebildet wurde. Sericit leitet bereits zu den „clay micas“¹⁾ über.

Die optischen Eigenschaften des feinkörnigen Kesselberg-Glimmers stimmen nicht mit denen von Muscovit und Sericit überein, jedoch ausgezeichnet mit jenen von Hydromuscovit von Ogofau, der, wie unser Glimmermineral, hydrothormaler Entstehung ist. Die Unterschiede im Chemismus sind ebenfalls so gering, daß hier mit Sicherheit gleiche Mineralarten vorliegen, die mit dem gleichen Namen bezeichnet werden sollten.

Bei den gröberkörnigen, z. T. makroskopischen Glimmern der Tuffe mit für Muscovit oder Sericit übereinstimmenden optischen Eigenschaften spricht die teils beträchtliche Größe der Glimmer gegen die Bezeichnung Sericit [Sericit = dichter Muscovit, Strunz (14)], der Chemismus, insbesondere der höhere Si-Gehalt als beim Muscovit ist jedoch typisch für viele Sericite („high silica sericite“). Um beiden wichtigen Merkmalen gerecht zu werden, könnte man evtl. diesen Glimmeranteil als „sericitischen Muscovit“ bezeichnen.

Tab. 6. Vorschlag von Taboada und Ferrandis (15) zur Benennung von Muscovit, Hydromuscovit und Illit auf Grund des Alkaligehalts und der Substitution von Alkalien durch H_3O^+

Die Ionen-Verhältnisse der Tabelle sind auf $O + OH = 12$ in der Muscovitformel bezogen

Mineral	% $K_2O + Na_2O$	Ion.-Verh. $K^+ + Na^+$	Ion.-Verh. H_3O^+	
Muscovit, theoretischer Wert . .	11,8	1	—	„true micas“
Muscovit	9	0,8 — 1,0	—	hierzu auch Sericit
Hydromuscovit . . .	8—9	0,65—0,8	0,1 — 0,15	
Illit	6—8	0,5 — 0,65	0,15—0,25	„clay micas“

¹⁾ Die in dem neuen Nomenklaturvorschlag verwendete Unterteilung in „echte Glimmer“ und in „Ton-Glimmer“ dürfte wohl im wesentlichen mit der von Correns seit langem benutzten Unterscheidung in „Glimmer“ und „unvollständige Glimmer“ übereinstimmen.

V. Die verfestigten Kesselberg tuffe

Wie die weiteren Untersuchungen ergaben, besteht zwischen den unverfestigten und den harten, verfestigten Tuffen des Kesselbergs lediglich ein Unterschied im Quarz/Glimmervhältnis bei sonst gleichem qualitativen Mineralbestand. In einem Profil von den unverfestigten Tuffen bis zu den jaspisähnlichen Tuffen wurden die SiO_2 -Gehalte und z. T. auch die Quarzgehalte bestimmt (Tab. 7).

Tab. 7. SiO_2 -Gehalte und Quarzanteil von unverfestigten und festen Kesselberg-Tuffen in einem Profil „fauler Stein“ — verfestigter Tuff (Schottermaterial im Abbau) — jaspis-ähnlicher Tuff

	Unverf. Tuff, Mitte	unverfest. Tuff, Grenze z. verfestigt. Tuff	fester Tuff 0,35 m v. Grenze	fester Tuff 3,0 m v. Gr.	fester Tuff 17,0 m v. Gr.	jaspis- ähnl. Tuff 23,5 m v. Grenze
% SiO_2 . .	78,9	79,2	85,0	85,4	84,8	88,8
% Quarz .	63,6	64,2	72,8	n. b.	n. b.	79,5

Vogelgesang und Williams fanden für den verfestigten Tuff 84,12 bzw. 82,56% SiO_2 .

In den verfestigten („verkieselten“) Tuffen liegt der SiO_2 -Gehalt über den gesamten Bereich hinweg mehr oder weniger gleich hoch. Der Übergang zu den unverfestigten Tuffen ist scharf. Die höchsten SiO_2 - und Quarzwerte wurden im jaspisähnlichen Tuff gefunden.

Eine Vollanalyse (Tab. 8, Spalte 2) erbrachte durch höheren Quarz- und niedrigeren Glimmergehalt bedingte niedrigere Werte für Al_2O_3 , K_2O und H_2O^+ . Das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O}$ ($\sim 1 : 4$) ist jedoch nahezu das gleiche wie in den unverfestigten Tuffen, was für eine konstante Zusammensetzung des muscovitischen Glimmeranteiles spricht.

Ein Vergleich mit den Analysen von Vogelgesang und Williams (Tab. 8, Spalten 3—4) zeigt, mit Ausnahme der Alkalien, relativ gute Übereinstimmung. Da die Alkalibestimmung in Silikatgesteinen auch heute noch zum wohl schwierigsten Teil der Analyse gehört, sollte an über 80 Jahre zurückliegenden Analysen gerade in dieser Hinsicht keine allzu hohen Anforderungen gestellt werden.

D. Die Genese der umgewandelten Kesselberg tuffe

I. Chemismus — Mineralbestand

Vergleicht man den chemischen Bestand des unverfestigten Tuffes mit dem Chemismus von permischen Quarzporphyren des nördlichen Schwarzwaldes [Weyl (18)], so zeigt sich eine nahezu völlige Überein-

stimmung sowohl in den absoluten SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalten als auch im $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis. Auch die niedrigen MnO -, MgO - und CaO -Gehalte stimmen gut miteinander überein. Hauptunterschied liegt in dem viel niedrigeren K_2O - und höheren H_2O -Gehalt der Kesselberg-tuffe.

Ebenfalls gute Übereinstimmung besteht mit der Gruppe der ober-rotliegenden K_2O -reichen feinkörnigen Tonsteine des Saar — Nahe-Gebietes, die von Heim (8) als mehr oder weniger umgelagerte, wohl hauptsächlich durch äolischen Transport in limnische Becken sedimentierte pyroklastische Sedimente (Tuffe und Tuffite) aufgefaßt werden. Wichtigster Unterschied ist der verschieden hohe K_2O -Gehalt, der in den feinkörnigen „Tonsteinen“ an den recht hohen Orthoklasgehalt gebunden ist, der zusammen mit Quarz die Tonsteine im wesentlichen aufbaut. Das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis der feinkörnigen Saar — Nahe-Tonsteine entspricht „etwa dem eines Quarzporphyres oder Rhyolithes“ (Heim).

Auch wir möchten auf Grund des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnisses (und der porphyrischen Struktur mit echten „Porphy quarzen“) annehmen, daß die Kesselberg tuffe Abkömmlinge vulkanischer Gesteine mit ehemals quarzporphyrischem Magmencharakter darstellen, deren ursprünglicher Feldspatgehalt (bzw. evtl. vulkanisches Glas mit entsprechendem Alkali-Chemismus) in Glimmer + Quarz unter teilweiser Wegfuhr von Kalium umgewandelt wurde, etwa nach der Formel:



Da die stark umgewandelten harten Kesselberg tuffe als Gerölle bereits in den Oberrotliegendesedimenten des Schramberger Rotliegendes auftreten, muß angenommen werden, daß sowohl der Vorgang der Umwandlung wie auch der der Verfestigung unmittelbar nach der Ablagerung der Tuffe erfolgte.

Der Zusammenhang dieser Umwandlung der Tuffe mit den tektonischen Ereignissen liegt auf der Hand: An der Wende Unter/Oberrotliegendes wurde der südwestdeutsche Raum von starker Bruchtektonik erfaßt (saalische Phase der varistischen Gebirgsbildung), die sowohl dem Magma als auch thermalen Lösungen den Aufstieg ermöglichte. Die Kesselberg störung, die dieser Phase angehört, bildete im Kesselberggebiet einen günstigen Aufstiegsweg für hydrothermale Lösungen.

Die Umwandlung der Kesselberg tuffe fällt völlig in den Rahmen der Bleichung und Sericitisierung von Schlot- und Deckenporphyren des mittleren Schwarzwaldes, die nach Weyl (19) weit verbreitet ist und im Anschluß an die Magmenförderung in einer Hydrothermalphase erfolgte.

Einen Hinweis auf die Temperatur- und Druckverhältnisse, die bei der hydrothermalen Umwandlung der Tuffe herrschten, können evtl. die gemeinsam auftretenden Glimmermodifikationen 1 M-Hydromuscovit und 2 M-sericitischer Muscovit geben.

Tab. 8. Chemische Analyse der unverfestigten (1) und verfestigten („verkieselten“) Kesselbergtuffe (2) und Vergleiche mit älteren Analysen verkieselter Tuffe (3 Vogelgesang, 4 Williams) des Kesselbergs. Spalte 5 Analyse eines feinkörnigen pyroklastischen „Tonsteins“ des Saar—Nahe-Gebietes (Heim), Spalten 6 und 7 saure Quarzporphyre der Oos-Senke im nördlichen Schwarzwald (Weyl)

	1 unverf. Tuff diese Arbeit	2 verfest. Tuff diese Arbeit	3 verfest. Tuff Vogel- gesang	4 verfest. Tuff Wil- liams	5 Tonst. Probe 8 c Ob. Rotl. Heim	6 Qz-Porphyr Oos-Senke Weyl Nr. 11	7 Nr. 12
SiO ₂	78,9	85,05	84,12	82,56	75,4	76,58	76,99
TiO ₂	0,4	0,20			0,2	0,01	0,27
Al ₂ O ₃	11,5	9,14	9,38	11,57	11,6	11,60	11,84
Fe ₂ O ₃	2,4	1,46	1,78	0,86	3,8	0,74	0,80
FeO	Sp.	Sp.			0,1	1,87	0,14
MnO	—	—			—	0,02	0,32
MgO	—	—	0,01	Sp.	Sp.	0,07	0,15
CaO	0,02	Sp.	0,08	Sp.	0,5	0,36	0,18
Na ₂ O	—	—	0,25	0,10	0,2	0,81	0,51
K ₂ O	2,9	2,23	0,85	0,10	6,4	7,04	8,25
H ₂ O ⁺	1,8	1,70	3,68	4,07	2,0	0,49	0,57
H ₂ O ⁻	2,2	0,52				0,35	0,39
P ₂ O ₅ , CO ₂						0,26	0,04

Nach Yoder und Eugster (21) bildet sich bei der Muscovit-synthese über die ungeordnete 1 Md-Modifikation bei niedrigen Temperaturen und Drucken die stabile 1 M-Modifikation, die bei langer Versuchsdauer zwischen 200 und 350° C und 100 atm Wasserdruk in die stabile Hochtemperaturform 2 M umgewandelt wird. Dieser Vorgang ist nicht reversibel.

Aus dem Vorhandensein der 2 M-Muscovit-Blasten können wir schließen, daß bei der Umwandlung der Tuffe zunächst mittel- bis hochhydrothermale Bedingungen herrschten mit Temperaturen und Drucken, die jedoch nur wenig über den für die Hochtemperaturmodifikation erforderlichen p-t-Grenzbereich lagen. Erst nach Unterschreitung dieses Bereiches, die sehr rasch erfolgt sein muß, da sich sonst ein größerer Anteil der 2 M-Modifikation hätte bilden können, kam es dann zur Neubildung des Hauptglimmeranteils (1 M-Hydromuscovit) der Tuffe.

II. Unverfestigter — verfestigter — jaspisähnlicher Tuff

Das Nebeneinandervorkommen der verschieden festen und verschieden kieselsäurereichen Tuffe auf engem Raum führt zu Überlegungen, in welcher Weise eine Umwandlung und Verfestigung der Tuffe vor sich ging.

Das Auftreten völlig unverfestigter Tuffe mit gleichem SiO₂- und Al₂O₃-Gehalt wie das mutmaßliche unveränderte Ausgangsgestein zeigt,

daß hier eine Umwandlung der Feldspäte oder des Glasanteils der Tuffe nahezu isochemisch, lediglich durch die Einwirkung von H_2O und ohne SiO_2 -Zu- oder Wegfuhr vor sich ging. Selbst das primäre Korngefüge wurde durch diese Umwandlung nur unwesentlich verändert (Ausnahme: Bildung von 2 M-Muscovit- und 1 M-Hydromuscovit-Blasten). Dies setzt voraus, daß der bei der Glimmerbildung freigewordene SiO_2 -Betrag nicht in Lösung ging, sondern in der Hauptsache am Ort seiner Neubildung, also im ursprünglichen Tuffkorn, zusammen mit dem Glimmer als Quarz abgeschieden wurde.

Die harten, verfestigten Tuffe zeigen bereits eine wesentliche, die jaspisähnlichen Tuffe eine starke SiO_2 -Anreicherung gegenüber den weichen Tuffen und dem mutmaßlichen Ausgangsgestein, die am einfachsten aus einer hydrothermalen SiO_2 -Zufuhr erklärt werden kann. Auf den Zusammenhang mit der Tektonik wurde bereits mehrfach hingewiesen: Die jaspisähnlichen Tuffe mit dem höchsten SiO_2 -Gehalt liegen im unmittelbaren Bereich der Zufuhrwege für die Lösungen an tektonischen Linien.

Der Vorgang der Umwandlung der Tuffe — Glimmer-Quarz-Neubildung und Zufuhr von SiO_2 -reichen Lösungen — kann in einer oder in mehreren Phasen abgelaufen sein:

- a) Heiße Wässer, zunächst ohne wesentlichen SiO_2 -Gehalt, wandelten den gesamten Kesselbergtuff flächenhaft unter starker Wahrung des primären Kornverbandes in ein Quarz-Glimmergemenge um. Erst in einer zweiten Phase erfolgte die hydrothermale SiO_2 -Zufuhr, die ebenfalls flächenhaft wirksam war, aber nicht mehr alle Tuffbereiche erfaßte.
- b) Die Umwandlung der Tuffe und SiO_2 -Zufuhr erfolgten in einer Phase durch SiO_2 -reiche hydrothermale Lösungen, die in der Nähe der Aufstiegswege die Tuffe am stärksten (jaspisartige Tuffe), in größerer Entfernung hiervon am geringsten bzw. überhaupt nicht mehr verkieselten, da der gesamte SiO_2 -Gehalt der Lösungen bereits auf dem Wege dorthin durch ein starkes p-t-Gefälle abgeschieden war.

Die zweite Möglichkeit — Umwandlung und SiO_2 -Zufuhr in einer Phase — halten wir für wenig wahrscheinlich, da hier erwartet werden könnte, daß die SiO_2 -Abnahme von der Aufstieggspalte bis zum unverfestigten Tuff kontinuierlich verlief. Dies ist sicher nicht der Fall: Die Grenze unverfestigter/verfestigter Tuff ist absolut scharf ausgeprägt, auch zeigen sich innerhalb des verfestigten Tuffes keine bemerkenswerten Unterschiede im SiO_2 -Gehalt (vgl. Tab. 6).

Wir möchten hieraus schließen, daß eigentliche Umwandlung der Tuffe und zusätzliche SiO_2 -Zufuhr, verbunden mit einer Verfestigung der Tuffe, voneinander getrennt in zwei aufeinanderfolgenden Phasen vor sich gingen.

III. Struktur und Textur

Wichtigstes Gefügemerkmal der Kesselbergtuffe — von wenigen Ausnahmen abgesehen — ist die massige, ungeschichtete Textur der Gesteine. Die Struktur, vorwiegend mikroskopisch zu erkennen, ist porphyrisch. Idiomorphe bis hypidiomorphe Quarzkristalle oder deren zahlreiche Bruchstücke liegen regellos verstreut in einer mikrokristallinen „Grundmasse“. (Größere authigene Glimmerkristalle sind als Blasten aufzufassen.)

Nach den wichtigsten Gefügemerkmalen: Ungeschichtet, porphyrisch gehören die Kesselbergtuffe in die genetische Gruppe A 1 (= terrestrisch abgelagerte Tuffe) der Einteilung von Correns und Leinz (3). Einige wenige Tuffpartien mit angedeuteter Schichtung deuten auf kurzfristige sortierende Effekte hin, die durch Wasser oder Wind hervorgerufen worden sein könnten.

Die porphyrische Struktur der Kesselbergtuffe unterscheidet dieses Gestein wesentlich von den zahlreichen geschichteten pyroklastischen „Tonsteinen“ des Saar—Nahe-Gebietes aus dem Oberrotliegenden.

Auf die eigenartige Korngrößenverteilung und die Form der Summenkurve wurde bereits weiter oben eingegangen. Die Ähnlichkeit der Summenlinie mit Summenkurven von porphyrischen, ungeschichteten Tuffen des Tobasees [Correns und Leinz (3)] ist unverkennbar, obwohl durch die Umwandlungsercheinungen an den Kesselbergtuffen die primäre Kornverteilung sicher nicht mehr vollständig vorhanden ist.

Weder aus dem Gefüge noch aus dem jetzigen Mineralbestand ist die Frage zu klären, ob die „Grundmasse“ der Tuffkörner vor ihrer Umwandlung aus einem Quarz-Feldspatgemisch oder aus vulkanischem Glas mit einem entsprechenden Chemismus bestand.

IV. Herkunft der Kesselbergtuffe

Aus der Feinkörnigkeit der unverfestigten Kesselbergtuffe kann auf ein Eruptivzentrum geschlossen werden, das nicht in der unmittelbaren Nähe des Ablagerungsortes der Tuffe zu suchen ist, wiederum aber auch nicht so weit entfernt ist, daß eine starke Sortierung durch den äolischen Transport hätte schon wirksam werden können.

Da nach Weyl (18) fast alle Schwarzwälder Porphyrvulkane des Perms zunächst Tuffe förderten, bevor Laven an die Erdoberfläche drangen, ist eine Zuordnung zu einem der zahlreichen Förderschloten des Schwarzwaldes kaum möglich.

Nach dem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis besteht die beste Übereinstimmung mit den Quarzporphyren der Oos-Senke (nördl. Schwarzwald), die nach Weyl die letzten und sauersten permischen Förderungen darstellen. Gegenüber den Quarzporphyren der Schramberger Senke, in welche das Ablagerungsgebiet der Kesselbergtuffe ja selbst fällt, haben die Tuffe einen höheren SiO_2 - und niedrigeren Al_2O_3 -Gehalt. (Quarzporphyr von

Peterzell bei St. Georgen: SiO_2 71,18%, Al_2O_3 14,88%, K_2O 7,22% nach Weyl), zu der ebenfalls von Weyl angeführten Analyse eines permischen Tuffs von Schönberg bei Lahr sind die Unterschiede noch größer (SiO_2 69,32%, Al_2O_3 16,92%, K_2O 3,51%, Na_2O 1,63%, MgO 1,01%, CaO 0,37%).

Auf Grund des bislang nur in seinen großen Zügen bekannten permischen Vulkanismus des Schwarzwaldes halten wir eine eindeutige Zuordnung der Kesselbergstufe zu einem bestimmten Fördergebiet noch nicht für möglich.

Herrn Professor v. Engelhardt danke ich für zahlreiche Hinweise und sein stets förderndes Interesse an diesen Untersuchungen.

Literatur

1. Brammal, A., Leech, J. G., und Bannister, F. A., The paragenesis of cookeite and hydromuscovite associated with gold at Ogofau, Carmarthenshire. *Min. Mag.* **24**, 507 (1937).
2. Brown, G., und Norrish, K., Hydrous micas. *Min. Mag.* **29**, 929 (1952).
3. Correns, C. W., und Leinz, V., Tuffige Sedimente des Tobasees (Nordsumatra) als Beispiele für die sedimentpetrographische Bedeutung von Struktur und Textur. *Cbl. Min.* **1933**, Abt. A, 382.
4. Correns, C. W., und Piller, H., Mikroskopie der feinkörnigen Silikatminerale. In: Freund, Handbuch der Mikroskopie in der Technik, IV, Tl. 1, 699 (1955).
5. Engelhardt, W. v., Möglichkeiten der quantitativen Phasenanalyse von Tonen mit Röntgenstrahlen. *Geol. Fören. Stockholm Förh.* **81**, 374 (1959).
6. Engelhardt, W. v., und Haussühl, S., Röntgenographische Phasenanalyse grobkristalliner Gesteine. *Chem. d. Erde* **20**, 155 (1960).
7. Ganguly, A. K., Hydration of exchangeable cations in silicate minerals. *Soil Sci.* **71**, 239 (1951).
8. Heim, D., Über die Petrographie und Genese der Tonsteine aus dem Rotliegenden des Saar—Nahe-Gebiets. *Beitr. Min. Petr.* **7**, 281 (1960).
9. Müller, G., Das Sand-Silt-Ton-Verhältnis in rezenten marinen Sedimenten. *N. Jb. Min., Mh.*, **1961**, 148 (1961).
- 9a. Müller, G., Vorläufige Mitteilung über ein neues dioktaedrisches Phyllosilikat der Chlorit-Gruppe. *N. Jb. Min., Mh.*, **1961**, 112 (1961).
10. Norin, E., Occurrence of authigenous illitic mica in the sediments of the Central Tyrrhenian Sea. *Bull. Geol. Inst. Uppsala* **24**, 279 (1953).
11. Sauer, A., Erläuterungen zu Blatt Triberg. *Geol. Spezialkarte des Großherzogtums Baden*, 1899.
12. Schaller, W. T., An interpretation of the composition of high silica sericites. *Min. Mag.* **29**, 406 (1950).
13. Schyle, H., Die Verkieselungserscheinungen in der Umgebung der Kesselbergstörung bei Triberg im mittleren Schwarzwald. *Diss. Freiburg* 1955.
14. Strunz, H., Mineralogische Tabellen. 3. Aufl. Leipzig 1957.
15. Taboada, M. M., und Ferrandis, V. A., The mica minerals. In: Mackenzie, The differential thermal investigation of clays. London 1957.
16. Tröger, W. E., Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Stuttgart 1956.

17. Vogelgesang, W., Geologische Beschreibung der Umgebung von Tryberg und Donaueschingen. Beitr. Statistik d. inner. Verwalt. d. Großherzogthums Baden, 30. Heft, 1872.
18. Weyl, R., Die Entwicklung des rotliegenden Vulkanismus im Schwarzwald. Z. D. G. G. **90**, 367 (1938).
19. Weyl, R., Die weißen Porphyre des Schwarzwaldes. Cbl. Min. Abt. A, **1938**, 193.
20. Williams, G. H., Die Eruptivgesteine der Gegend von Tryberg im Schwarzwald. N. Jb. Min. usw. **2**, Beil. Bd., 585 (1883).
21. Yoder, H. S., und Eugster, H. P., Synthetic and natural muscovites. Geochim. cosmochim. Acta **8**, 225 (1955).

Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität
Tübingen.

Erzmikroskopische und experimentelle Studien der Paragenese von Awaruit

Von **J. S. R. Krishna Rao**, Waltair, Indien
z. Z. Universität Heidelberg

Mit 1 Abbildung im Text und Tafel XVII—XXII

Inhaltsverzeichnis

Einführung	398
A. Erzmikroskopische Untersuchungen natürlicher Paragenesen	399
Vorkommen des untersuchten Materials	399
Diagnose des Awaruits	400
Röntgenographische Bestimmung	401
Begleitende Mineralien	401
B. Experimentelle Studien zur Umwandlung des Pentlandits in Awaruit	404
Ergebnisse der Versuche und Zusammenfassung	409
Liste der untersuchten Proben	410

Der Awaruit wurde von Ulrich (1890) auf der Awarua-Insel (bei Neuseeland) entdeckt und von ihm erstmalig beschrieben. Seitdem ist er im Serpentin aus Poschiavo (Schweiz) von F. de Quervain (1945) beschrieben worden. Ramdohr (1950) beschrieb ihn dann als Josephinit (Oregon) und als Souesit (Brasilien). Einige russische Vorkommen sind von Betschtein (nach Ramdohr 1950) behandelt worden. Die letzte Arbeit über ihn stammt von Nickel (1959) aus Quebec und Williams (1960) aus Tasmanien.

In der Literatur sind die Meinungen der obengenannten Autoren über die Paragenese des Awaruits geteilt. Früher (Ulrich, de Quervain) wurde er als Musterbeispiel für ein orthomagmatisches Mineral zitiert, während ihn eine spätere Arbeit (Ramdohr) als bei niedriger Temperatur entstanden ansieht.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit untersuchte die Paragenese des Awaruits im Hinblick auf die angeführten verschiedenen Meinungen. Er bediente sich dabei der erzmikroskopischen Methode, der röntgenographischen Pulveraufnahme und der Synthese.

Das bei der Untersuchung benutzte umfangreiche Material stammte aus der Sammlung Rosenbusch des Mineralogisch-Petrographischen Instituts der Universität Heidelberg. Weiteres Material sammelte der Verf. auf einer Exkursion

in den Alpen im Herbst 1959. Ferner stützte sich die Untersuchung auf das Material, das dem Verf. aus Britisch-Kolumbien vom dortigen Department of Mines sowie aus Indien vom Geological Survey of India zuzug. Endlich wurde von Herrn Paul von der Fa. Klöckner-Humboldt-Deutz Erz aus seinem brasilianischen Vorkommen zur Verfügung gestellt. Allen, die meine Arbeit durch freundliche Übersendung von Material förderten, bin ich zu Dank verpflichtet. Für die Auswahl des bearbeiteten Problems danke ich Herrn Prof. Ramdohr. Für die wiederholte Beratung und Ermutigung im Laufe meiner Untersuchungen schulde ich Herrn Prof. Schüller, Heidelberg, großen Dank. Frau Dr. Margaret Weber bin ich verbunden für die Röntgen-Fluoreszenzanalysen und die Nachprüfung der röntgenographischen Bestimmungen. Der Indischen Regierung (Ministry of Scientific and Cultural Affairs) sowie dem Geology Department der Andhra University, Waltair, Indien, verdanke ich das Stipendium und die Beurlaubung für meine Weiterbildung in Europa.

A. Erzmikroskopische Untersuchung natürlicher Paragenesen

Vorkommen des untersuchten Materials: Viele der untersuchten Anschliffe aus den verschiedensten Gebieten (s. Liste am Ende) sind Ophiolithe, Peridotite und Serpentine sowie deren Zersetzungsprodukte. Zwölf der untersuchten Gesteinsproben, die in der Literatur bisher nicht beschrieben wurden, enthalten verschieden große Bestandteile von Awaruit. Die Fundorte dieser neuen Vorkommen sind:

1. Am Wheaton, einem Nebenfluß des Turnagin-River (Br. Kolumbien). Man vermutet, daß das Awaruitkonzentrat dort von einem Band Serpentin-Peridotit stammt. Es wurde zufällig entdeckt, als man nach Gold suchte (Anschliffe Nr. 100, 200).
2. Am Letaina-River (Br. Kolumbien) im blattgrünen Serpentin (Anschliff Nr. 99), als Nebenmineral kommt Chromit, Magnetit und Eisenglanz vor.
3. Jackson City, N. Carolina, USA, in einem Dunit (Anschliff Nr. 1460). Der Dunit ist teils in Serpentin umgewandelt.
4. Elba, Virginia, USA, in einem Peridotit-Serpentin (Anschliff Nr. 1587). Er enthält Antigorit, Awaruit, Chromit, Magnetit, Pyrit, Kupferkies, gediegenes Kupfer und Malachit.
5. Philadelphia, Pennsylvania, USA, in einem Serpentin (Anschliff Nr. 1601). Der Serpentin ist Antigorit, begleitet von Awaruit, ähnlich dem Serpentin von Poschiavo, der aber größere Mengen von Pentlandit und Heazlewoodit aufweist.
6. Turin, Italien, in einem Lherzolith-Serpentin (Anschliff Nr. 1392), ähnlich dem Mineral aus Poschiavo, es enthält jedoch mehr Gelpyrit.
7. Blörke, Geruaguamotal, Italien, in einem Lherzolith-Serpentin (Anschliff Nr. 1391).
8. Wdessos, Ariège, Frankreich, in einem Lherzolith-Serpentin (Anschliff Nr. 1406). Das Gestein zeigt Brekzien-Struktur. Der Olivin ist umgewandelt in Serpentin, während Magnetit ausgeschieden ist. Awaruitkörnchen (unter $10\ \mu$) sind entstanden aus dem Einwanderungsprodukt des Pentlandit.
9. Terra di Fonohetts, Bologna, Italien, in einem Serpentin (Anschliff Nr. 1579). Er enthält frühmagmatischen Chromit, Titanomagnetit und Pentlandit, als sekundäres Mineral Magnetit, Bravoit, Awaruit, Gelpyrit, Markasit und Graphit.
10. Knappenberg, Österreich, in einem Serpentin (Anschliff Nr. 411).

11. Brasilien, in einem Serpentin. Der nähere Fundort konnte leider nicht angegeben werden. Das Sandkonzentrat enthält Schwerminerale wie Chromit, Magnetit, Ilmenit, Awaruit und Sulfide (Pentlandit, Heazlewoodit). Der Serpentin ähnelt den Mineralen 6 und 7, enthält jedoch kein Gelpyrit.
12. Bogsau am Berzava-Fluß, Banat, Ungarn (Anschliff Nr. 1563). Die Awaruitkörnchen sind sehr klein und kommen im Chrysotil vor. Der Magnetit ist meist zu Brauneisen und Eisenglanz umgewandelt.

Aus der großen Sammlung von Prof. Ramdohr im Heidelberger Institut standen dem Verf. folgende Muster zur Verfügung:

1. Einige Vorkommen (Serpentin) aus Trial-Harbour (West-Tasmanien),
2. einige Serpentine aus Poschiavo (Schweiz),
3. einige Serpentine aus Kalifornien (USA) und
4. Josephinit aus Oregon (USA).

Der Awaruit kommt immer in den Ophiolithen der jungen Kettengebirge vor, und zwar in ultrabasischen Gesteinen wie Peridotit-Serpentin und ihren metamorphen Derivaten. Im Orogen des Satpura, Indien (präkambrisch), fand Verf. keine Spuren von Awaruit.

Diagnose des Awaruit: Awaruit ist unter dem Erzmikroskop weiß mit einem Ton von silberweiß (Poschiavo, Schweiz, und Wheaton Creek, Br. Kolumbien). Die Funde aus Brasilien zeigen einen leicht hellgrünen Ton. Die Proben aus Turin und Blörke (Italien), Frankreich, Jackson City und Elba (Virginia), Philadelphia (USA) sowie der künstlich dargestellte Awaruit zeigen ein reines Weiß (P. Ramdohr, 1960).

Das Reflexionsvermögen ist außerordentlich hoch, jedoch schwankt es bei Proben von verschiedenen Fundorten. Am höchsten ist das Reflexionsvermögen bei Material aus Br. Kolumbien, niedriger dagegen im Verhältnis zu Br. Kolumbien bei Proben aus Brasilien und Turin. Anisotropieeffekte bei + N fehlen, er ist völlig isotrop.

Politur: Die Politur macht keine Schwierigkeiten.

Korngefüge: Die Körner haben verschiedene Größe (10 μ bis 0,1 mm). Die größten finden sich im Sandkonzentrat. Ihre Form ist meist rund oder oval, selten eckig, länglich oder stabförmig. Am Rand sind sie bisweilen gezähnt (Brasilien, Br. Kolumbien). Die Oberfläche ist im allgemeinen glatt, gelegentlich rauh (Brasilien). Die Form ist pseudomorph nach kubischen Mineralien (Poschiavo, Br. Kolumbien, Brasilien, Taf. XVII, Abb. 1). Die Minerale aus Oregon sind traubenförmig, die Awaruite aus Elba (Virginia) und Poschiavo sowie aus Br. Kolumbien (Taf. XVII, Abb. 2) zeigen Krümmungen und Fältelungen und sind rekristallisiert.

Ätzung: Bei der Ätzung des Awaruits wurde eine Ätzungslösung nach Uytendogaardt (1951) verwendet. Das untersuchte Material stammte aus Br. Kolumbien. Die Untersuchung ergab folgendes:

HNO_3 : sofort braun angelaufen
 HCl : langsam braun angelaufen
 FeCl_3 : stark dunkelbraun angelaufen
 HgCl_2 : negativ
 KOH : negativ

Dieses Ergebnis kommt ungefähr dem Resultat gleich, das Williams (1960) erzielte, als er erstmalig Material aus Trial Harbour, Tasmania, untersuchte. Er gelangte jedoch zu folgenden abweichenden Feststellungen:

HNO_3 : sofort schwarz unter Aufbrausen
 HCl : negativ
 KCN : negativ
 FeCl_3 : fast sofort schwarz
 KOH : negativ
 HgCl_2 : Reaktion verschieden, manchmal negativ, manchmal schwarz

Diese Unterschiede bei beiden Untersuchungen beruhen vermutlich auf Unreinheiten und verschiedenartiger Zusammensetzung der Materialien und Temperaturen der Ätzlösungen.

Zusammensetzung: Wie wir aus der Literatur sehen, besteht Awaruit aus gediegenem Nickeleisen im Verhältnis 1 : 2 mit Spuren von Kobalt und Kupfer.

Untersuchungen des Awaruits aus Br. Kolumbien mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse ergaben Ni 75% sowie Eisen 25%, bei Brasilawaruit Ni 70%, Eisen 30%.

Röntgenographische Bestimmung: Die Pulveraufnahme wurde mit einer Debye-Scherrer-Kamera durchgeführt. Die gemessenen Linien für Awaruit aus Br. Kolumbien sind folgende:

I	hkl	d
2	101	2,5
10	111	2,06
10	200	1,77
5	220	1,25
10	311	1,07
10	222	1,02

Awaruit besitzt nach Ramdohr (1960) ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit einem d-Wert von 3,5₈. Unsere Wertberechnungen für Awaruit aus Poschiavo und Brasilien ergaben den Wert 3,5₉.

Begleitende Mineralien: Als begleitende Mineralien finden sich Sulfide, Oxyde, Silikate und gediegene Elemente entweder als Einschlüsse oder Relikte in Awaruit oder selbständig. Sie stehen stets in genetischer Beziehung zueinander. Deshalb sollen sie näher behandelt werden.

Sulfide: Hauptsulfide sind Pentlandit, Magnetkies, Rotnickelkies, Pyrit, Heazlewoodit, Bravoiit.

Pentlandit: Pentlandit ist idiomorph, grobkörnig, cremefarben und isotrop. Er kommt auch in Flammenform vor (Sudbury) und zeigt Entmischungsformen in der Struktur mit Magnetkies. Er kommt in den untersuchten Gesteinen meist als frühmagmatische Bildung vor und ist von späterem Serpentin durchzogen. Awaruit ist eine jüngere Bildung als Pentlandit, welcher als unregelmäßig geformtes Relikt im Awaruit enthalten ist. Manche Pentlandite aus Poschiavo, die mit Heazlewoodit und Awaruit verbunden sind, sind vermutlich Zwischenstufen zur Bildung des Awaruits. Der Pentlandit zeigt Veränderungen zu jüngerem Bravoiit, der sich längs von Rissen zeigt.

Heazlewoodit: Heazlewoodit wird selten gefunden, meistens im Serpentin von Poschiavo. Ramdohr (1960) hält ihn für ein Sekundärprodukt von Pentlandit, Williams (1960) dagegen sieht ihn als selbständiges Mineral an. In dieser weiteren Arbeit beschreibt Williams die netzartige Durchwachsung von Heazlewoodit und Awaruit. Bei Philadelphia, USA, tritt Heazlewoodit als Sekundärprodukt von Pentlandit an den Rändern auf.

Magnetkies: Magnetkies ist idiomorph, grobkörnig, braun mit hellrosa Ton, pleochroitisch und stark anisotrop. Er gehört zur frühmagmatischen Paragenese wie Pentlandit. Magnetkies zeigt Entmischungsformen mit Pentlandit. Er kommt auch in Flammenform im Pentlandit vor. Die Awaruitkörner im untersuchten Material aus Brasilien sitzen am Rand, und dabei zeigt sich, daß sie jünger sind als Magnetkies. Magnetkies findet sich auch als Relikt am Rand von Awaruit.

Pyrit: Pyrit ist feinkörnig, von gelber Farbe und isotrop. Gelpyrit aus Philadelphia, Pennsylvania, ist von Markasit begleitet und zeigt Anisotropie. Pyrit kommt immer nur in Rissen vor und ist also jünger. Gelpyrit ist jünger und ist schalenförmig.

Rotnickelkies: Rotnickelkies ist selten anzutreffen. Verf. untersuchte ihn in Serpintinstücken aus Knappenberg (Österreich). Er ist feinkörnig und von gelb-rosa Farbe. Reflexionspleochroismus ist gelb-rosa bis braun in Luft. In Öl erscheinen diese Farben etwas dunkler. Die Anisotropieeffekte sind außerordentlich hoch. Rotnickelkies findet sich zwischen Serpentinblättern. Er hat gleiches Alter wie Serpentin.

Oxyde: Für unsere Arbeit ist Magnetit interessant. Er kommt in fein- und grobkörniger Form vor in manchen der untersuchten Muster. Meist ist er idiomorph. Der feinkörnige Magnetit kommt auch in Adern vor. Der blattförmige Magnetit ist vermutlich eine Pseudomorphose nach Serpentinblättern. Die grobkörnige Form ist frühmagmatischer Entstehung, während der feinkörnige Magnetit und die pseudomorphe Form eine spätere Bildung sind.

Magnetit setzt sich in Martit, Eisenglanz und Brauneisen um. Solche Veränderungen werden meist in Sandkonzentraten angetroffen.

Die Farbe ist im allgemeinen grau mit einem Ton nach braun. Manche Magnetite, die zusammen mit Awaruit vorkommen, zeigen eine deutlich rosa-braune Färbung. Diese rosa-braune Färbung gewinnt stärkere Intensität bei Auftreten von Magnetit, der Nickel enthält, z. B. bei Trevorit aus Barberton (Transvaal).

Chromit: Chromit findet sich im untersuchten Material (Peridotit-Serpentin) etwas weniger häufig als Magnetit. Er ist dunkelgrau und zeigt häufig rote Innenreflexe. Er ist idiomorph grob- bis feinkörnig und frühmagmatisch früher als Sulfide gebildet. Er zeigt ausgezeichneten Zonenbau mit magnetitbesetzten Rändern, durchzogen von jungem Serpentin. Eine Entmischung mit Ilmenit ist selten. Verf. untersuchte eine Probe aus Elba, Virginia (USA), die vergleichbar ist mit einem Stück Chromspinell aus Norit (Bastetal bei Harzburg).

Graphit: Er fand sich im untersuchten Material fast stets dort, wo Awaruit vorkam, wobei die Mengen beider sehr unterschiedlich waren. Ohne Awaruit fand er sich in Peridotit-Serpentin, wie bei diamanthaltigen Muttergesteinen in Kimberley, Südafrika. Der Graphit sitzt als Einschluß in Awaruit aus Br. Kolumbien (Taf. XVIII, Abb. 4, Taf. XIX, Abb. 5, 6), aus Elba, Virginia und Brasilien, ferner im Material aus Poschiavo (Schweiz). Eine Awaruit-Pseudomorphose nach Pentlandit enthielt Graphit in feinen dünnsten Blättchen. Dieser Graphit ist nicht mit Primärbildungen pegmatitisch-pneumatolytischer Paragenese vergleichbar; denn die Begleitminerale sind andere. Die erwähnten Einschlüsse sind nicht paragenetisch, sondern stellen wahrscheinlich Resorptionen von bituminösem Material dar.

Iridium: In einigen Körnern von Awaruit fand es sich als weißes Metall, das weicher ist als der Wirt. Es ist in Form von Flecken erkennbar und vergleichbar mit Proben aus Nishne Tagilsk, Ural.

Kupfer: In größeren Mengen wurde Kupfer in Proben aus Oregon zusammen mit Awaruit in rhythmischen Ausfällungen untersucht. In einigen Lherzoliten aus Italien sowie Serpentin aus Elba, Virginia, kommt es in Sekundärbildungen als Feinkorn vor.

Silikate: Serpentin kommt am häufigsten von allen Silikaten zusammen mit Awaruit vor. Er ist ein hydrothermales Umwandlungsprodukt von Olivin. Er erscheint in Tafelform und fibrös und zeigt eine gleichzeitige Paragenese mit Awaruit (Taf. XX, Abb. 7) und Magnetit.

In diesem Serpentin kommen viele Olivinrelikte vor, die im allgemeinen ein netzartiges Bild aufweisen. Die von einigen Autoren untersuchten Olivin-Serpentine enthielten Nickel (Brasilien: 2,03% Ni; Quebec Province, Kanada: 0,2% Ni; Nishna Tagilsk, Ural: 0,2—0,3% NiO).

Der Awaruit ist entstanden während der hydrothermalen Umwandlung von solchen Nickel enthaltenden Silikaten bzw. Olivinen und Enstatiten.

Das nächstwichtigste Silikat, das zusammen mit Awaruit vorkommt, ist der Steatit.

In Brasilien kommt der Awaruit zusammen mit Malachit vor, in Elba, Virginia, mit Kalkspat.

Paragenetische Schlußfolgerungen

Die Mineralien, die wir behandelt haben, lassen sich in zwei Gruppen einteilen, in eine primär-magmatische und in ihr Umwandlungssekundärprodukt. Das Schema der Paragenese ist folgendes:

Minerale	Primär	Sekundär
Chromit	_____	
Magnetit	_____	
Platinoide	_____	
Pentlandit	_____	
Magnetkies	_____	
Olivin	_____	
Enstatit	_____	
Magnetit		_____
Eisenglanz		_____
Martit		_____
Brauneisen		_____
Pyrit		_____
Markasit		_____
Awaruit		_____
Rotnickelkies	_____	
Bravoit		_____
Heazlewoodit	_____	_____
Serpentin		_____
Talk		_____
Karbonate		_____

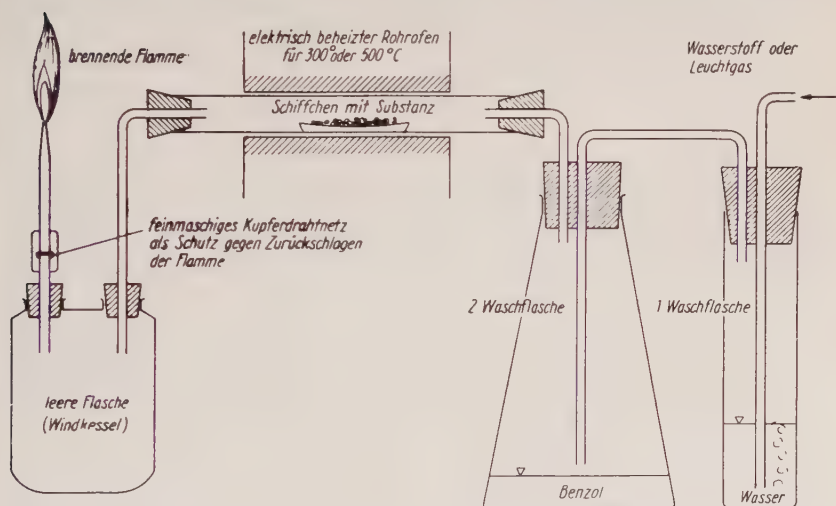
B. Experimentelle Studien zur Umwandlung des Pentlandit in Awaruit

Wie bereits gesagt, geht aus den erzmikroskopischen Untersuchungen hervor, daß Awaruit eine Umwandlungsbildung von Nickel enthaltenden Sulfiden ist. Er ist immer von Serpentin und Talk begleitet, was ein Hinweis für seine Entstehung während der hydrothermalen oder pseudo-hydrothermalen Umwandlung von basischem Gestein ist. Er kommt auch mit Graphit vor und seine Entstehung ist vermutlich zu erklären aus einer Reduktionsreaktion zwischen Pentlandit und Kohlenwasserstoff. B e t e c h t i n (1961) hat auf die Möglichkeit der Entstehung des

Awaruits durch eine Reduktionsreaktion hingewiesen. Auf Anregung von Herrn Prof. Ramdohr machte Verf. im Laboratorium einige Versuche, um die Entstehung des Awaruits nach dieser Theorie zu überprüfen, indem er als Ausgangsstoffe Pentlandit (Sudbury) und Wasserstoff verwandte.

Beschreibung der Versuchsanordnung (vgl. Abb. 1) und Reaktionsablauf

- a) Als Gas zur Reaktion wurden entweder Wasserstoff aus einer Druckflasche verwendet (mit Reduzierventil) oder Leuchtgas. Das Gas wurde nicht über Schwefelsäure getrocknet, da man unter natürlichen Be-



Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

Die Bilder Taf. XX, Abb. 8—Taf. XXII, Abb. 11 stammen von Versuchen mit Pentlandit-Magnetkieserzen aus Petsamo, die auf verschiedene Temperaturen mit verschiedenen Gasen erhitzt wurden (s. Text).

dingungen auch einen erheblichen Wasserdampfdruck erwarten kann. Er diente hier Wasser als Sperrflüssigkeit; der Gasstrom wurde so eingestellt, daß in der Sekunde 4—5 Blasen kamen. Der Wasserstoff war somit gesättigt an Wasserdampf, entsprechend der Zimmertemperatur von etwa 25° C. Das Wasser hat hier einen Dampfdruck von $p = 23,756$ Torr.

- b) Wenn die Reaktion mit Leuchtgas durchgeführt wurde, schien eine zweite Waschflasche notwendig, die nur am Boden mit Benzol gefüllt war. Ausgehend von der Überlegung, daß unter natürlichen Bedingungen nicht nur Wasserstoff, sondern auch ein gewisser Anteil schwerer „ungesättigter“ Kohlenwasserstoffe (entsprechend Bitumina) vorhanden ist, wurde das Leuchtgas (ebenfalls mit dem oben angegebenen Wasserdampfgehalt) noch zusätzlich über Benzol geleitet. Da Benzol im Vergleich zum Wasser einen viel höheren Dampfdruck hat, brauchte das Gas nicht unmittelbar durch das Benzol hindurchgeleitet zu werden (wie in Waschflasche

Nr. 1), da der Gasstrom sonst zu sehr gedrosselt wird; denn der Gasdruck in der Leitung aus den Stadtwerken ist nicht so hoch, um jetzt zusätzlich noch einige cm Flüssigkeitssäule des Benzols zu überwinden. Ein einfaches „Hinüberleiten“ über den Benzolflüssigkeitsspiegel schien für die Versuchsanordnung ausreichend. Bei Zimmertemperatur beträgt der Dampfdruck des Benzols ca. $p = 80$ Torr.

Hier sei noch die Analyse des verwendeten Leuchtgases angegeben, die bei den Stadtwerken Heidelberg erfragt wurde:

Wasserstoff H_2	50,5 Vol.-%
Methan CH_4	19,0 „
Stickstoff N_2	15,2 „
Kohlenmonoxyd CO	10,7 „
Kohlendioxyd CO_2	2,2 „
schwere Kohlenwasserstoffe	2,2 „
Sauerstoff O_2	0,2 „
= 100,0 Vol.-%	

Die prozentuale Zusammensetzung verschiebt sich in der hier beschriebenen Versuchsanordnung allerdings etwas, da noch der Sättigungsdampfdruck des Wassers und des Benzols (als schwerer Kohlenwasserstoff) zu berücksichtigen wäre.

- c) Die Reaktion wurde in einem vorhandenen, elektrisch beheizten Rohr-
ofen durchgeführt. Die Temperaturen (300° oder $500^\circ C$) wurden genau
mit Hilfe von Thermoelementen und einem Meßgerät eingeregelt. Das
Schiffchen, angefüllt mit grobkörnigem Pulver von Magnetkies mit Pent-
landit, Ni-haltigem Serpentin oder Fayalit, wurde vorher in das innere
Reaktionsrohr eingebracht.
- d) Das Abgas wurde schließlich durch eine weitere Flasche geleitet; damit
bei der Verbrennung die Flamme nicht zurückschlagen konnte, war die
Einschaltung eines sehr feinmaschigen Kupferdrahtnetzes wichtig. Außer
der Kontrolle des Gases in der ersten Flasche (Waschflasche) (Zahl der
Blasen pro Sekunde), brännte noch die kleine Flamme auf dem am Ende
verjüngten Glasrohr.

Die ganze Apparatur stand in einem gut ziehenden Abzug und lief
bei jedem Versuch 24 Stunden ohne Unterbrechung. Nach der Reaktion
wurden die Proben mikroskopisch untersucht und werden im kommen-
den Kapitel beschrieben.

Das Ausgangsmaterial stammt aus Petsamo. Es enthält an Erz-
mineralien Pentlandit, Magnetkies, Kupferkies und kleine Mengen Magne-
tit. Die Sulfide zeigen Entmischungsstruktur.

Versuch 1

Erhitzung dieses Materials, wie oben gesagt, bis $300^\circ C$ mit folgen-
dem Ergebnis: Die Entmischungsstruktur wurde zerstört unter Bildung
von Rissen entlang des Mineralrandes. Der Pentlandit ist in Bravoi-
t umgewandelt. Der Bravoi- ist rosa-braun, zeigt ein radialstrahliges Ge-
füge und in der Mitte einen Relikt-kern von Pentlandit (Taf. XX.
Abb. S). Der neugebildete Bravoi- zeigt Anisotropie, der Kupferkies ist

in bunten Farben angelaufen. An einer Stelle zeigte er Umbildung zu Covellin, der bandförmig ist und charakteristische Merkmale des Pleochroismus und von Anisotropie zeigt. Magnetkies bleibt unverändert. Der Gehalt an Magnetit ist etwas gestiegen.

Versuch 2

Erhitzung des Ausgangsmaterials auf 500° C. Pentlandit und Bravoit sind völlig verschwunden. Statt beider findet sich Nickeleisen, das bei der Prüfung unter dem Mikroskop alle Eigenschaften des Awaruits aufweist. Es wurde eine Debye-Scherrer-Aufnahme von dieser Probe angefertigt und ausgewertet. Die gemessenen d-Werte und die daraus bestimmten (hkl) sind in folgender Tabelle angeführt:

I	hkl	d
st	111	2,1
st	200	1,8
m	220	1,3
st	311	1,07
st	222	1,03

Aus den d-Werten wurde $a_0 = 3,58 \text{ \AA}$ bestimmt. Dieser a_0 -Wert paßt gut zu den Angaben von A. O. J u n g (1927), der a_0 -Werte zwischen 3,52 Å und 3,61 Å angibt für Awaruit mit verschiedenen Prozentgehalten von Ni und Fe.

Die Fluoreszenzanalyse unserer Probe ergab einen Ni-Anteil von ungefähr 75%.

Unter dem Mikroskop sieht man mehr und breitere Risse als bei Versuch 1. An den Platz von Pentlandit ist nunmehr der Awaruit getreten (Taf. XXI, Abb. 9). Der Magnetkies ist stark rissig und zu Magnetit umgewandelt (Taf. XXI, Abb. 10). Teilweise zeigt sich der Magnetkies noch als Saum am Rand. Innerhalb dieses Saumes liegt der Magnetit, der im Zentrum zu gediegenem Eisen und Nickeleisen reduziert ist, welche beide „moosähnlich“ und „dendritisch“ aussehen (Taf. XXII, Abb. 11). Das hier entstandene Eisen weist die gleichen Eigenschaften auf wie das Eisen von Bühl bei Kassel, dessen interessante Entstehung R a m - d o h r (1952) auf einen ähnlichen Vorgang zurückführen konnte.

Der Kupferkies ist teilweise gediegenes Kupfer geworden. Bei Reaktion auf H_2 reduzierten sich die Sulfide zu Eisen, Awaruit, Kupfer entsprechend ihrer Zusammensetzung.

Schematisch:



Versuch 3

Erhitzung des Ausgangsmaterials auf 800° C. Das ungefähre Mengenverhältnis vor und nach der Erhitzung ist folgendes:

	Vor der Erhitzung	Nach der Erhitzung
Magnetkies . . .	60%	30%
Pentlandit . . .	30%	60%
Kupferkies . . .	5%	—
Magnetit . . .	5%	—

Pentlandit ist nach der Erhitzung wurmförmig, etwas heller und hat einen zitronengelben Ton (unter dem Mikroskop). Er ist isotrop.

Der Magnetkies ist rotbraun und befindet sich als Relikt des Ausgangsmaterials im Kern.

Beide zeigen eine Entmischungsstruktur (Taf. XXII, Abb. 12).

Versuch 4

Es wurde dasselbe Versuchsmaterial wie bisher benutzt, jedoch statt reinen Wasserstoffes Leuchtgas (s. Analyse). Das Ergebnis dieses Versuchs war das gleiche wie bei Versuch 1.

Versuch 5

Erhitzung des Materials bis 500° C mit Leuchtgas.

Das erzmikroskopische Ergebnis war dasselbe wie bei Versuch 2, jedoch blieben kleine Mengen Bravoi neben gediegenen Elementen (Kupfer, Eisen, Nickel) erhalten.

Versuch 6

Bei diesem Versuch diente als Ausgangsmaterial grobkörniger, kompakter Fayalit aus Pingel Riekensglück b. Harzburg. Erhitzung auf 300° C mittels Leuchtgas. Unter dem Mikroskop zeigte sich keine Umwandlung, jedoch hatten sich Risse gebildet. Der Fayalit zeigte vor der Erhitzung Magnetit, Eisenglanz, Pyrit und Magnetkies, ebenso nach der Erhitzung.

Versuch 7

Material wie oben, Erhitzung auf 500° C. Zum Unterschied von Versuch 6 zeigte sich Reduktion von Eisensulfiden, -oxyden (Magnetkies, Magnetit) zu gediegenem Eisen.

Versuch 8

Bei diesem Versuch wurde Pentlandit aus Petsamo im Ofen mit erhitzter Luft behandelt und zwar einmal bei 400° C, sodann bei 850° C. Bei 400° C zeigte sich noch keine Umwandlung, erst bei 850° C ist der Magnetkies zerstört unter Bildung von weiterem Magnetit, der sich zu Martit und Brauneisen umwandelt.

Weder bei niedrigen noch bei hohen Temperaturen zeigte sich Awaruitbildung durch Oxydations-Reaktion.

Dagegen zeigten Versuch 2 und Versuch 4 Awaruitbildung durch Reduktions-Reaktion (zwischen Sulfiden und Wasserstoff).

Ergebnis der Versuche

Das Auftreten des Wasserstoffes in dem hier untersuchten Material ist nicht schwer zu erklären, sondern kann folgendermaßen gedeutet werden: Zawaritzky (1929) und Betschkin (1961) beobachteten erhebliche Mengen freien Wasserstoffes im Dunitmassiv (Tagilsk-distrikt), das überhaupt nicht serpentiniert ist. Jander und Wührer (1938) kamen nach den Ergebnissen hydrothormaler Versuche, die sie mit Serpentin aus Olivin und Enstatit anstellten, zu dem Schluß, daß die Serpentinisierung in weitem Maße von der anwesenden Menge an Wasserstoff und Wasser abhängt. Nach P. Niggli (1920) gilt auch hier, daß die molekulare Verteilung der leichtflüchtigen Stoffe zum Teil erst beim Erwärmen der Gesteine sich bildet. Es können Reaktionen wie die folgenden stattfinden:



Weiter spielen Platinoide, die als Spurenelemente im ultrabasischen Gestein vorkommen, eine Rolle bei der Zersetzung von im Gestein enthaltenen Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff.

Pflanzenreste, die mit der Gesteinsserie zusammen vorkommen, könnten evtl. bei der Umwandlung Gase (Kohlenmonoxyd, Wasserstoff usw.) entwickeln, die nickelenthaltende Mineralien reduzieren und Awaruite bilden. Ein Nachweis dafür ist bisher nicht erbracht.

Wie oben beschrieben, scheint bei einer Temperatur von 500° C die Bildung von Awaruit also eng verbunden zu sein mit der Serpentinisierung des Peridotit.

Zusammenfassung

Peridotit-Serpentine wurden erzmikroskopisch untersucht mit dem Ziel der Ermittlung der Paragenese von Awaruit. Es wurde über zwölf neue Vorkommen berichtet. Das Gefüge und die begleitenden Mineralien wurden ermittelt. Der Awaruit ist paragenetisch jung und aus nickelhaltigen Mineralien in einem Prozeß reduzierender Reaktionen entstanden. Um die dafür erforderliche Temperatur festzustellen, wurden verschiedene Versuche erstmalig mit Wasserstoff und Leuchtgas durchgeführt, die ergaben, daß Awaruit bei 500° C und bei der Reaktion von Wasserstoff mit Pentlandit entsteht.

Liste der untersuchten Proben

Anschliff-Nr.	Fundort	Gesteinstyp
1391	Blörke, Genuaquamotal, Italien	Lherzolith
1392	Turin, NW.-Italien	Lherzolith
1571	Terig Moelian Anglesey, Insel Holyhead, England	Serpentin
1572	Cornwall, England	Serpentin
1421	Anglesey, England	Amphibol Peridotit
1573	Landwednack, Ostküste von Lizard, Cornwall	Serpentin
1422	Achavarasdale Moore, West Caitness, Schottland	Amphibol Peridotit mit Chromit u. Glimmer
1381	Ehrsberg, Schwarzwald, Deutsch- land	Diallag Peridotit mit Picotit
1385	Harzburg-Neustadt, Deutschland	Glimmer, Peridotit
1563	Bogsan/Berzavafluß, Banat, Ungarn	Enstatit, Bronzitfels
1561	Gulsen, Obersteiermark, Österreich	Serpentin m. Chromit
1567	Allalin Gletscherwall, Schweiz	Serpentin
1568	Allebu, Schweiz	Serpentin
1569	Klosters, Graubünden, Schweiz	Serpentin
1401	Argueons bei Lwhon, S. Beaty, Frankreich	Lherzolith
1402	NW.-Frankreich	Lherzolith
1404	Port de Lherz, Frankreich	Lherzolith
1405	Lac de Lherz, Frankreich	Lherzolith
1406	Wdessos Ariège, Frankreich	Lherzolith
1579	Terra di Fonohetts, Bologna, Italien	Serpentin
1460	Jackson City, N.-Carolina, USA	Dunit
1600	Syracuse, New York, USA	Peridotit
1587	Elba, Virginia, USA	Peridotit, Serpentin
1601	Philadelphia, Pennsylvania, USA	Serpentin
1602	Barehills, USA	Serpentin
1471	Kimberley, S.-Afrika	„Blue Ground“

Die Anschliffnummern beziehen sich auf die Sammlung Rosenbusch.

9588	Poschiavo, Schweiz	Serpentin
9298	Graubünden, Schweiz	Serpentin
9299	Graubünden, Schweiz	Serpentin
5400	Poschiavo, Schweiz	Serpentin
5401	Poschiavo, Schweiz	Serpentin
5402	Poschiavo, Schweiz	Serpentin
5403	Poschiavo, Schweiz	Serpentin
3333	Radel-Graben, Kärnten, Österreich	Serpentin
7195	George River Awarua, Neuseeland	Awaruit
5953	Josephine Co., Oregon, USA	Josephinit
5724	Josephine Co., Canyon Trial Creek, USA	Josephinit
5480	Heazlewood River, NW.-Tasmanien	Heazlewoodit
9604 b	Sierra de Ronda, Spanien	Chromit Dunit
3329	Dodoma Mhahansa, S.-Afrika	Peridotit, Serpentin

Die Anschliffnummern beziehen sich auf die Sammlung Prot. P. Ramdohr im Mineralogischen Institut der Universität Heidelberg.

Anschliff-Nr.	Fundort	Gesteinstyp
200	Wheaton Creek, Tributary of Turnagian River, Br. K o l u m b i e n	Awaruitsand
100	Wheaton Creek, Tributary of Turnagian River, Br. Kolumbien	Awaruitsand
99	Letain Lake (10 Meilen südöstl. von Wheaton Creek)	Serpentin
311	Großglockner-Straße, Richtung Franz-Joseph-Hütte, Ö s t e r r e i c h	Serpentin
411	Knappenberg, Österreich	Serpentin
511	Osla bei Hirt, Kärnten, Österreich	Serpentin
XI ¹⁾	Rankapur, Palidistrikt, Rajasthan, I n d i e n	Serpentin, Peridotit
211	Singhbhum, Bihar, Indien	Asbest, Chromit, Dunit

Die Anschliffnummern beziehen sich auf die Sammlung des Verf.s

¹⁾ Anschliffnummer der Sammlung des Geological Survey of India.

Literatur

- Betehtin, A. G., Mikroskopische Untersuchungen an Platinerzen aus dem Ural. N. Jb. (1961).
- Jander, W., und Wuhler, J., Hydrothermale Reaktionen. Die Bildung von Magnesiumhydrosilikaten. Zschr. f. Anorg. u. Allgem. Chemie, S. 273—294 (1938).
- Jung, A. O., Die Raumgitterstruktur und Gitterkonstanten des künstlichen und natürlichen Nickeleisens. Zschr. f. Kristallographie 65, 325—334 (1927).
- Nickel, E. H., Nickel-Iron in the serpentine rock of the eastern townships of Quebec Province. Canadian Mineralogist 6, Pt. 3 (1959).
- Niggli, Paul, Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma. Leipzig 1920, S. 221.
- Owen, E. A., und Burns, B. B., Crystal structure of natural nickel-iron alloy. Min. Mag. 25, 415—424 (1940).
- Quervain, F. de, Awaruit und Pentlandit im Serpentin von Selva bei Poschiavo, Schweiz. Min.-Petr. Mitteilungen 25, 305—310 (1945).
- Ramdohr, P., Über Josephinit, Awaruit, Souesit, ihre Eigenschaften, Entstehung und Paragenesis. Min. Mag. 29, Nr. 211, 374—394 (1950).
- Ramdohr, P., Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. 3. Aufl. Akademie-Verlag, Berlin 1960.
- Ramdohr, P., Über das Vorkommen von Heazlewoodit Ni_3S_2 und über ein ihn begleitendes Mineral: Shandit, $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$. Sitz.-Ber. Akad. Berlin, Naturw. Kl. 6 (1949).
- Ramdohr, P., Neue Beobachtungen am Böhleisen. Sitz.-Ber. Berliner Akad. d. Wiss., Math.-Nat. Kl. 5, 11—25 (1952).
- Ramdohr, P., Über Vorkommen und Bildung des natürlichen Nickels. Sonderdr. aus: Fortschr. d. Mineralogie 29/30, H. I, S. 7 (1950/51).
- Ulrich, G. H. F., On the discovery, mode of occurrence and distribution of nickel-iron alloy, Awaruite on the west coast of South Island, New Zealand. Quart. Journal, Geol. Soc., London, 46, 619—633 (1890).
- Uytendogaardt, W., Tables for microscopic identification of ore minerals. Princeton Press, New Jersey 1951.
- Williams, K. L., Nickel mineralization in Western Tasmania. The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Stillwell Anniversary Volume, 278—301 (1958).

Williams, K. L., An association of Awaruite with Heazlewoodite. Amer. Min. 45, 450—453 (1960).

Zawaritzky, A., Primary platinum deposits of the Urals. N. Jb. f. Min., Geol. u. Paläont., Referate II, 669—673 (1929).

Anschrift des Verfassers: Dr. Krishna Rao, Andhra University, Waltair, Indien. z. Z. Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Heidelberg.

Tafelerklärungen

Tafel XVII

Abb. 1. Vergr. in Öl, 250 mal. Magnetit (grau), Awaruit (weiß) und Gang (schwarz). Ein Aggregat von Awaruitkörnern, würfelige Individuen sind gut erkennbar. Fundort: Wheaton Creek, Br. Kolumbien. Schliff Nr. 200.

Abb. 2. Vergr. in Öl, 250 mal. Awaruit (weiß), grobkörnig und gekrümmt. Fundort: Poschiavo, Schweiz. Schliff Nr. 9588.

Tafel XVIII

Abb. 3. Vergr. in Öl, 150 mal. Awaruit (weiß) mit teils schnurförmigen Einschlüssen von Graphit (grau bis schwarz). Daneben graue Magnetitkörner. Fundort: Wheaton Creek, Br. Kolumbien. Schliff Nr. 200.

Abb. 4. Vergr. 450 mal in Öl bei + N. Stark glänzender Graphit in Awaruit. Fundort: Wheaton Creek, Br. Kolumbien. Schliff Nr. 200.

Tafel XIX

Abb. 5. Vergr. 150 mal. Awaruit (weiß) mit schnurförmigen Einschlüssen von Graphit. Daneben grauer Magnetit. Fundort: Brasilien, ohne genauere Angaben. Schliff Nr. 5.

Abb. 6. Vergr. in Öl, 150 mal bei + N. Graphit (weißglänzend) als Einschuß in Awaruit. Fundort: Wheaton Creek, Br. Kolumbien. Schliff Nr. 200.

Tafel XX

Abb. 7. Vergr. 150 mal. Awaruit (weiß), Serpentin (grau). Das Bild zeigt, daß Awaruit und Serpentin gleichzeitig entstanden sind. Fundort: Wheaton Creek, Br. Kolumbien. Schliff Nr. 200.

Abb. 8. Vergr. in Öl, 150 mal. Magnetkies (hell) mit vielen Rissen und Klüften. Magnetit (schwarz-grau). Bravoi (dunkelgrau) zeigt manchmal einen Kern von Pentlandit. Schliff Nr. 31.

Tafel XXI

Abb. 9. Vergr. in Öl, 300 mal. Magnetit (dunkelgrau) zerstört und teils umgewandelt zu gediegenem Eisen. Pentlandit und Bravoi finden sich nicht mehr, statt dessen findet sich Awaruit (hell). Schliff Nr. 34.

Abb. 10. Vergr. in Öl, 150 mal. Magnetkies (grau) als Saum, innen Magnetit (dunkelgrau). Die helle Komponente ist Awaruit. Schliff Nr. 34.

Tafel XXII

Abb. 11. Vergr. in Öl, 150 mal. Moos- oder dendritförmiges Nickeleisen (weiß) im Zentrum. Magnetkies (grau) als Saum. Magnetit (dunkelgrau). Schliff Nr. 34.

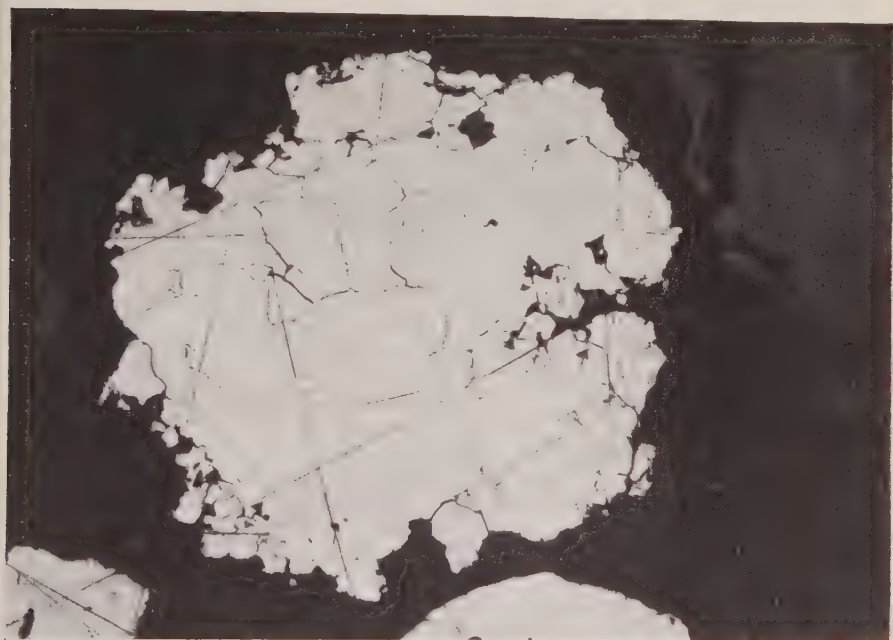
Abb. 12. Vergr. in Öl, 150 mal. Magnetkies- (grau), Pentlandit- (weiß) Entmischung. Schliff Nr. 42.



1



2



3



4



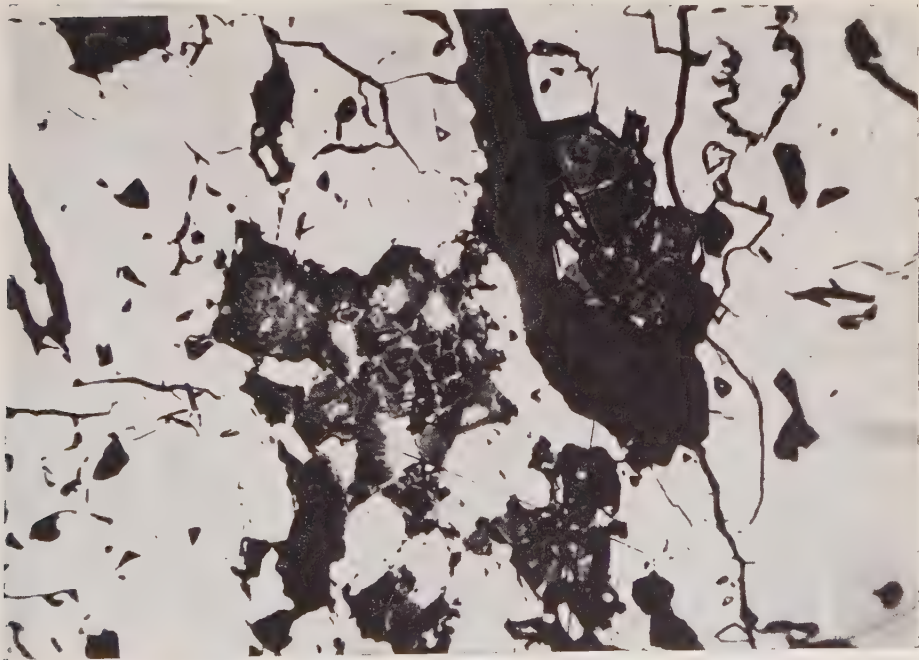
5



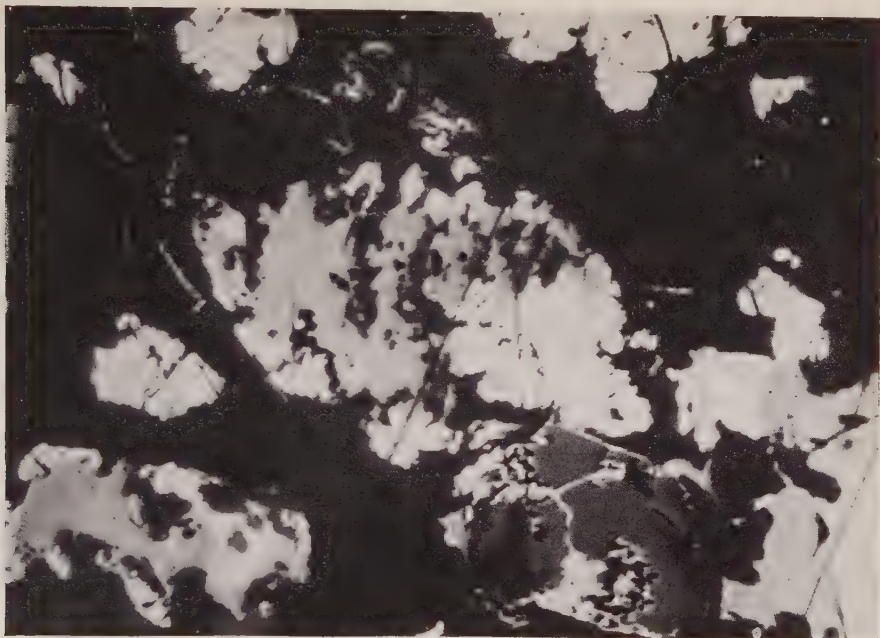
6



7



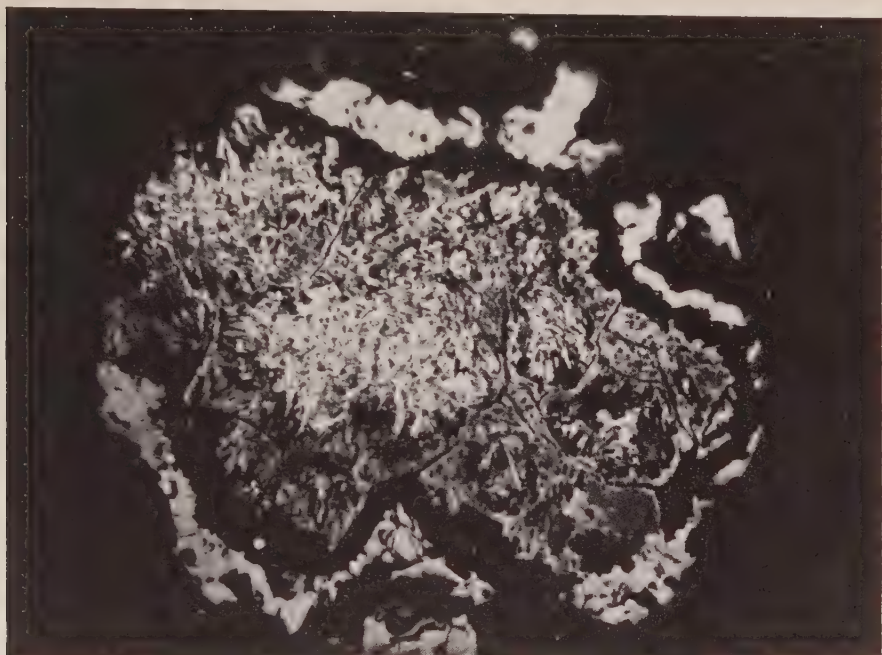
8



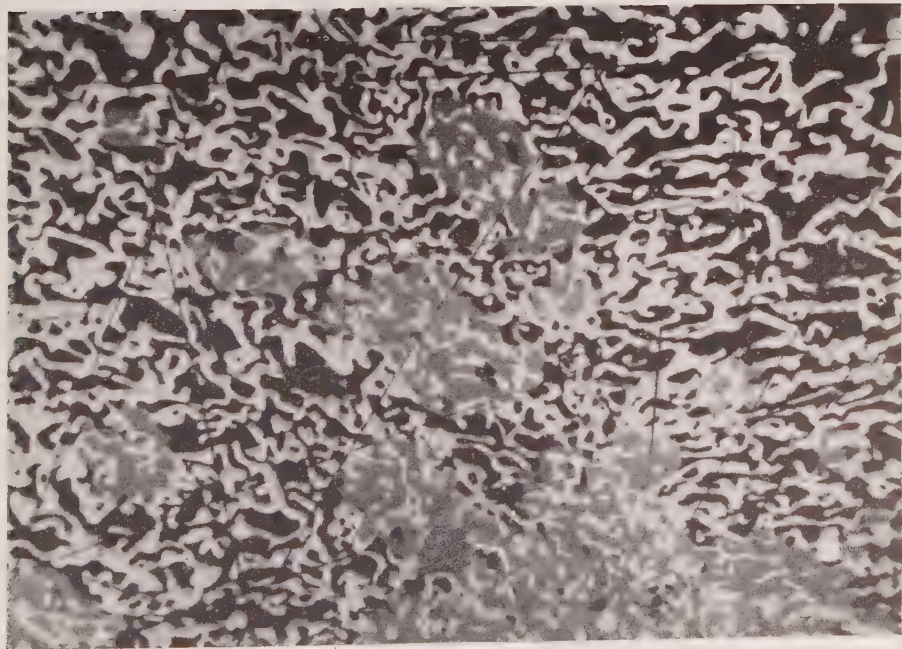
9



10



11



12

[Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg (Lahn)]

Die experimentelle Metamorphose und Anatexis eines Parabiolitgneises aus dem Schwarzwald¹⁾

Von **Hans Hermann Steuhl**, Marburg (Lahn)

Mit 8 Abbildungen im Text

1. Einleitung

Von Winkler (1957) und von Winkler und von Platen (1958 und 1960) wurden Sedimente, nämlich karbonatfreie und karbonatführende Tone verschiedener chemischer und mineralogischer Zusammensetzung einer experimentellen Metamorphose und Anatexis unterworfen.

In der vorliegenden Arbeit wird nun ein metamorphes Gestein, ein Parabiolitgneis, 2000 Atm H_2O -Druck und verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Der Gneis entstammt einer Parabiolitgneisscholle des südlichen Schwarzwaldes und kann seinem Mineralbestand und Chemismus nach als typischer Vertreter für die weitverbreiteten Paragneise des kristallinen Schwarzwaldes angesehen werden. Nach Hoernes (1949), Wimmener (1950) und Mehnert (1953) soll die Masse der Schwarzwälder Gneise durch Regionalmetamorphose aus Grauwacken und Grauwackenschiefern gebildet worden sein.

Der größte Teil der Versuche mit dem Paragneis erfolgte unter einem H_2O -Druck von 2000 kg cm^2 bei Temperaturen von 390° bis 800° C unter isochemischen Bedingungen. In einigen Versuchen wurde jedoch eine Versuchsanordnung gewählt, die einen teilweisen Abtransport von Probensubstanz über die überkritische Dampfphase zuließ. Über die Versuchsergebnisse wird berichtet.

2. Experimentelles

Zur Ausführung der Versuche wurde die Apparatur des Mineralogischen Institutes Marburg mit „test-tube“-Bomben benutzt.

Bei dieser apparativen Anordnung fällt die Temperatur zu dem aus dem Ofen herausragenden Teil des Bombenkörpers hin ab. Dieses Temperaturgefälle macht den Einsatz von mehreren Proben, die durch metallische Zwischenstücke

¹⁾ Teil einer Dissertation. Marburg 1960.

voneinander getrennt sind, bei verschiedenen Temperaturen — jedoch bei gleichem Druck — in einem Versuchsgang möglich.

Auf Grund von Messungen des Temperaturabfalls können die den verschiedenen Bombenzonen entsprechenden Temperaturen angegeben werden. Für die unterste, auf dem Boden der Bombe aufsitzende Probe (A) ist die genaueste Temperaturangabe mit einer Fehlergrenze von $\pm 5^\circ \text{C}$ möglich, während die Temperaturen für die angrenzenden oberen Zonen, das heißt für die mittlere (C) und obere Probe (B) weniger genau angegeben werden können. Die Reaktionstemperaturen zu den Untersuchungsergebnissen wurden deshalb weitgehend durch A-Proben festgelegt.

Das auf eine Korngröße $\leq 40 \mu$ zerkleinerte Gesteinsmaterial (100—150 mg) wurde zusammen mit H_2O (ca. 10 mg) in Goldröhrchen eingeschweißt, so daß ein Abtransport von Probensubstanz vollständig ausgeschlossen und damit isochemische Versuchsbedingungen gewährleistet waren (isochemische Proben).

Bisweilen wurden auch Proben nach dem von Tuttle (1948) vorgeschlagenen Puffersystem (Pufferproben) angefertigt. Bei ihnen wurde nach einer Versuchsdauer von 28 Tagen meistens ein Substanzverlust von einigen Prozent festgestellt.

Alle Versuche sind unter dem gleichen H_2O -Druck von 2000 Atm gelaufen, was dem Gesteinsdruck in einer Erdtiefe von 7,6 km bei einer mittleren Gesteinsdichte von $2,7 \text{ g/cm}^3$ entspricht. Die Versuchsdauer lag in allen Fällen zwischen 21 und 28 Tagen. Die Versuchszeiten wurden für die Einstellung des Reaktionsgleichgewichts als ausreichend gefunden. Testversuche zeigten, daß sich das Reaktionsgleichgewicht schon bereits nach 14 Tagen eingestellt hatte; denn Proben, die bei derselben Temperatur 28 Tage hydrothermal behandelt worden sind, unterschieden sich in keiner Weise von denen, die der kürzeren Versuchsdauer ausgesetzt waren.

3. Ausgangsgestein

Als Ausgangsgestein zu den Hydrothermalversuchen diente ein Parabiitgneis, der aus dem unverändert gebliebenen Teil einer Parabiitgneisscholle stammt, die südlich Langensee im kleinen Wiesental (Schwarzwald) im Mambacher Hybridgranit steckend, von Hoenes (1949) gefunden worden ist. Die chemische und mineralogische Zusammensetzung des Ausgangsgesteins ist in Tab. 1 gezeigt.

Tab. 1. Die chemische und mineralogische Zusammensetzung des Ausgangsgesteins

SiO_2	64,35	Plagioklas (An 29)	40,2
TiO_2	0,96	Alkalifeldspat (Ab 25). . .	4,0
Al_2O_3	15,25	Quarz	28,3
Fe_2O_3	2,76	Biotit	23,1 ¹⁾
FeO	2,95	Chlorit	2,5
MnO	0,05	Hämatit	0,3 ²⁾
CaO	2,80	Titanit	0,3 ²⁾
MgO	2,06	Apatit	0,8
Na_2O	3,56	Pyrit	0,5
K_2O	2,70		
H_2O^+	1,40	Summe	100,0
H_2O^-	0,10		
P_2O_5	0,32		
SO_3	0,61		
Summe:	99,87		

¹⁾ Einschl. ca. 2—3 Gew.-% muskovitischen Glimmers.

²⁾ Geschätzt.

Die Werte der chemischen Analyse, die durch eigene Bestimmungen überprüft und korrigiert worden sind, hat Herr Prof. H o e n e s in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Der Mineralbestand wurde mit Hilfe der Pointcountermethode an Dünnschliffen [C h a y e s (1944, 1949), C h a y e s und F a i r b a i r n (1951)], der quantitativen Phasenanalyse mit Röntgenstrahlen und rechnerisch auf Grund der chemischen Analyse ermittelt.

Der wesentlichste Bestandteil des Parabiititgneises ist mit 40 Gew.-% der Plagioklas. Mit einem Achsenwinkel, im Mittel von $2V(—) = 82^\circ$ und den Brechzahlen $n_X = 1,543$, $n_Y = 1,547$, $n_Z = 1,550$ bestimmt man An 29.

Hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften¹⁾ liegt der Plagioklas nahezu in der Tieftemperaturmodifikation vor, röntgenographisch jedoch konnte über die Liniendifferenz $I' = 0,42$ ($I' = 2\vartheta_{(220)} + 2\vartheta_{(131)} - 4\vartheta_{(1\bar{3}1)}$) im Vergleich zu den Ergebnissen von S m i t h, J. V. und G a y (1958) (s. auch S. 433) festgestellt werden, daß der Plagioklas des Paragneises sich in einem thermischen Zustand befindet, der deutlich zwischen der Hoch- und Tieftemperaturform liegt.

Mikroskopisch findet man allgemein im Kristallinnern Bereiche, die verschieden auslöschten, sowie abgesetzte bis kontinuierlich sich angleichende, schmale albitreichere Säume, bisweilen hat man den Eindruck eines schwachen Zonarbaus. Die Beobachtungen sind nach M e h n e r t (1957) typisch für eine beginnende Plagioklasmetablastese. Von Alkalifeldspat umgebene Plagioklase sind oft mit einem muskovitischen Glimmer gefüllt. Diese gefüllten Plagioklase haben stets einen albitreichen Rand, der scharf oder diffus an den umgebenden Alkalifeldspat grenzt.

Der Alkalifeldspat, mit rd. 4 Gew.-% im Gestein enthalten, kommt in xenomorphen Kristallen vor und hat oft andere Minerale eingeschlossen. Der Achsenwinkel $2V(—)$ konnte im Mittel zu 51° , die Brechzahlen n_Y zu 1,525, n_X zu 1,520, die Auslöschungsschiefe auf (010), $n_X \wedge (001)$ zu $6-8^\circ$ bestimmt werden. Es handelt sich nach T u t t l e (1952) um einen Orthoklas-Kryptoperthit, der 25 Gew.-% Ab enthält; auch röntgenographisch konnte der perthitische Zustand festgestellt werden.

Den Quarz findet man im Dünnschliff in xenomorphen, deutlich verlängerten, oft in Aggregaten zusammenliegenden Individuen vor. Er zeigt eine undulöse bis fleckige Auslöschung. Die Gesamtmenge beträgt 28 Gew.-% des Gesteins.

Der Biotit, im Parabiititgneis zu etwa 22 Gew.-% enthalten, ist tief- bis dunkelbraun gefärbt, mit einem ausgeprägten Pleochroismus hell- bis opakbraun. Mit $2V(—) = 0-5^\circ$ und $n_Z \cong n_Y = 1,655$ und

¹⁾ Auslöschungsschiefen, gemessen nach den Methoden von S c h u s t e r (1881), F o u q u é (1894) und R i t t m a n n - E b e r t (1929), [T r ö g e r (1956)]; Achsenwinkel, gemessen mittels des Drehkonoskopes nach S c h u m a n n (1941, 1951) und bezüglich der Anorthitbestimmung nach der Methode von F e d e r o v - N i k i t i n und R e i n h a r d (1931), [T r ö g e r (1956)].

$n_Z - n_X = 0,050$ liegt nach Tröger (1956) ein eisen- und aluminiumreicher Biotit, ein Al-reicher Lepidomelan vor.

Der Chlorit, im Gestein in einer Menge von 2—3 Gew.-% gefunden, wird oft von einem braunen, opaken Saum von Fe-Oxyden umgeben. Die Farbe ist grasgrün bis schwach bräunlich, mit einem gut wahrnehmbaren Pleochroismus dunkelgrün bis hellgrün. Die Doppelbrechung ist gering mit anomal blauer Interferenzfarbe. Es handelt sich um einen eisenreichen Diabantit mit $n_Z \cong n_Y = 1,634$, einem Achsenwinkel $2V(—) \approx 0$ und einer Dichte von 2,8—3,0 g cm³, von dem röntgenographisch das Verhältnis Si zu tetraedrisch koordiniertem Al mit $2,6 \pm 0,1$ bestimmt worden ist.

Als Nebengemengteile ließen sich Apatit, Pyrit, Zirkon, Titanit, Hämatit, Kalkspat und, nicht ganz sicher, Epidot-Allanit nachweisen.

4. Experimentelle Metamorphose des Parabiotitgneises

In dem Temperaturbereich von 390° bis 800° C und bei einem H₂O-Druck von 2000 kg cm² wurde der Parabiotitgneis Bedingungen der experimentellen Metamorphose unterworfen. Die Dauer eines jeden einzelnen Versuchs betrug 21 bis 28 Tage. Die hydrothermal behandelten Proben wurden optisch und röntgenographisch untersucht.

Eine Bestimmung der Mineralmengen mit dem Zählrogoniometer (CuK α -Strahlung) ließ sich mit Hilfe von Vergleichspräparaten nur für Quarz, Alkalifeldspat und Hämatit-Ilmenit durchführen. Die Chloritmenge im Ausgangsgestein wurde durch Integrationsanalyse zu 2,5 Gew.-% bestimmt. Daraufhin wurde die Intensität der (002)-Interferenz ($2\theta = 12,45^\circ$ für CuK α_1) gleich dieser Menge gesetzt und mit Hilfe dieser Relation der Chloritgehalt in den anderen Proben angenähert bestimmt.

Die geringe Menge des sich oberhalb 690° C bildenden Ulvit-Magnetit-Magnetsioferrits (S. 435) konnte nur über die Intensität der (200)-Interferenz aus Guinieraufnahmen geschätzt werden. Als Vergleichspräparate dienten entsprechend zusammengesetzte Magnetit-Mineralgemenge.

Die röntgenographische Bestimmung der Plagioklas- und Biotitmenge mit Vergleichspräparaten war über die Intensität der (201)- bzw. der (200 131)-Interferenz nur in Proben bis 590° bzw. 510° C möglich. Oberhalb dieser Temperatur haben Änderungen im Chemismus mit einer allmählich einsetzenden Umwandlung in die Hochtemperaturmodifikation im Falle des Plagioklases und im Falle des Biotits mit der Ausbildung eines wahrscheinlich besser geordneten Kristallgitters eine Intensitätszunahme der benutzten Interferenzen bewirkt. Deshalb wurden oberhalb 510° C die Biotitmengen rechnerisch und dann mit Hilfe von empirisch gefundenen Intensitätsfaktoren ermittelt. Die Plagioklasmenngen wurden oberhalb 590° C berechnet.

Lediglich auf Grund von Berechnungen ergaben sich die Mengen an freige wordenem H₂O und anderen leichtflüchtigen Bestandteilen (H₂S, SO₂, u. a.). Auch der Gehalt an Sillimanit (Mullit) und Titanit wurde berechnet.

Der Glasgehalt wurde über die Mengenabnahme der kristallinen Phasen und über die Integrationsanalyse bestimmt. Mit 600 ausgezählten Individuen kam man nach Chayes und Fairbairn (1951) auf eine Meßgenauigkeit von ± 2 Vol.-%. Die Umrechnung in Gew.-% wurde mit einer Dichte des Glases von 2,4 und, wenn dunkle Gemengteile in die Schmelze gegangen waren und der

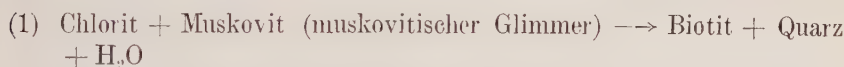
Gehalt an leichtflüchtigen Bestandteilen kleiner geworden war, mit einer Dichte von $2,5 \text{ g/cm}^3$ vorgenommen. Die Dichte für das Restkristallin wurde jeweils auf Grund des Mineralgehaltes berechnet, während die Glasdichte durch Dichtentrennung ermittelt werden konnte.

4. 1. Beobachtete Reaktionen

In Abb. 1 sind die Mineral- und Schmelzmengen in den isochemischen Proben und in den Pufferproben in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Unberücksichtigt bleiben in dieser Abbildung Gehalte an FeS_2 , da der Pyrit schon bei den tiefsten Versuchstemperaturen zersetzt wird (Bildung von H_2S). Die sehr geringen Mengen der Nebengemengteile wurden ebenfalls graphisch nicht berücksichtigt.

4. 1.1. Isochemische Versuche

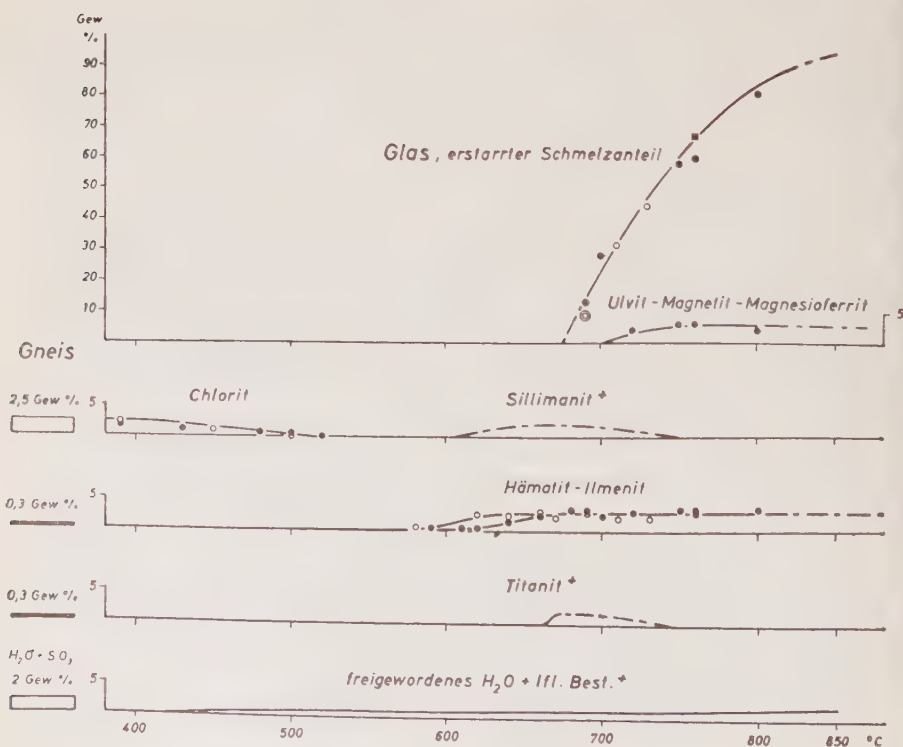
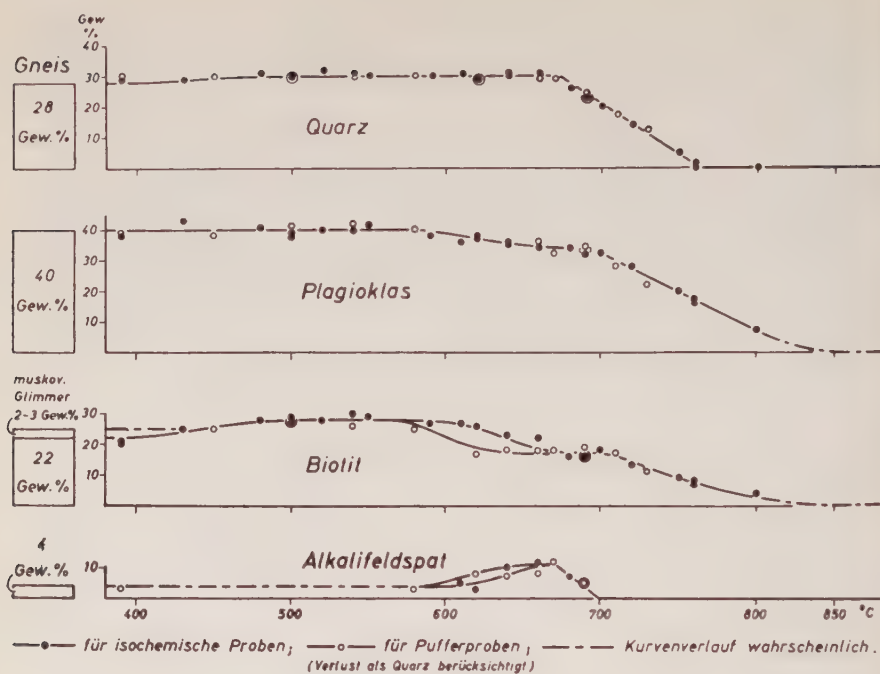
Bis etwa 400°C findet man keine Änderung der Versuchsproben im Vergleich zum Ausgangsgestein. Oberhalb 400°C beginnt die Chloritmenge zusammen mit der geringen Menge an muskovitischem Glimmer abzunehmen, während die Quarzmenge von 28 auf 30 Gew.-% und die Biotitmenge von 22 auf 28 Gew.-% zunimmt. Es findet folgende Reaktion statt:



Die genaue Reaktionstemperatur oder der Temperaturbereich, in dem diese Reaktion abläuft, konnte wegen der geringen Mengen an Chlorit (2,5 Gew.-%) und Muskovit (muskovitischer Glimmer) (2–3 Gew.-%) nicht genau erfaßt werden. Der Chlorit konnte bei 520° , der muskovitische Glimmer bei 450°C röntgenographisch nicht mehr nachgewiesen werden.

Winkler (1957) beobachtete eine ähnliche Reaktion zwischen Chlorit, Muskovit und Quarz, die bei der experimentellen Metamorphose von illitreichen Tonen zwischen 550° bis 560°C und einem H_2O -Druck von 2000 kg/cm^2 zur Bildung von Biotit und Cordierit führte. Wenn viel Biotit neben wenig Cordierit gebildet worden ist, wurde eine Quarzzunahme, bei der Bildung von viel Cordierit neben wenig Biotit, eine Quarzabnahme beobachtet. Damit übereinstimmend stellt man im Laufe dieser Versuche, wegen des Fehlens von Cordierit, neben der Biotitzunahme eine Zunahme an Quarz fest.

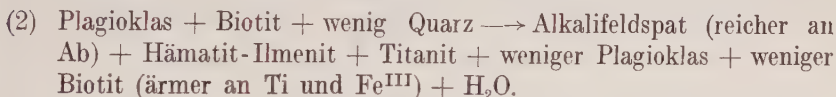
Die ab etwa 510°C stabile Mineralassoziaton Biotit + Plagioklas + Quarz + Alkalifeldspat (also Abwesenheit von Chlorit und Muskovit), bleibt mengenmäßig bis 600°C unverändert. Zwischen 600° und 670°C steigt die Menge an Alkalifeldspat von 4 auf 11 Gew.-% und die des Hämatit-Ilmenits auf 3 Gew.-%, während die Biotitmenge von 28 auf 17 und die Plagioklasmenge von 40 auf 34 Gew.-% abnimmt; außerdem wurde in einer Dichtefraktion ($D = 2,7 \text{ g cm}^3$) einer Probe bei 670°C die Bildung von Sillimanit (Sillimanit-Mullit) und eine Zunahme des Titanitgehalts röntgenographisch nachgewiesen. Eine kleine Quarzmenge



von etwa 0,5 Gew.-% wurde verbraucht. Gleichzeitig mit diesen Änderungen in den Mineralmengen verändern Alkalifeldspat, Biotit und möglicherweise Plagioklas ihre chemische Zusammensetzung, was in den Änderungen der optischen und röntgenographischen Daten zum Ausdruck kommt (S. 429 bzw. 422 und 431).

Für den Alkalifeldspat wurde eine Zunahme des Ab-Gehaltes von 25 auf 50 Gew.-% bei 670° C, für den Plagioklas möglicherweise eine geringe Abnahme des An-Gehaltes von 29 auf 27 Gew.-% gefunden. Beim Biotit wurden Änderungen der Brechzahlen, des Achsenwinkels sowie der Linienlage der (200/131)-Interferenz (S. 422) beobachtet. Dies dürfte folgende Gründe haben: Der bei 600° C stabile Biotit, welcher Fe_2O_3 und TiO_2 enthält, ändert oberhalb 600° C seine Zusammensetzung. Das gesamte Fe^{III} und Ti bildet Hämatit-Ilmenit und, unter Reaktion mit der An-Komponente des Plagioklases, Titanit.

Ab 600° C findet also folgende Reaktion statt, die bei der benutzten Versuchsdauer bei 670° C beendet ist:



Bei dieser Reaktion sollte etwas Al übrigbleiben, welches möglicherweise Sillimanit (Sillimanit-Mullit) gebildet hat.

Jene Reaktion ist besonders interessant; denn der neugebildete Alkalifeldspat ist kein reiner K-Feldspat, sondern enthält 50 Gew.-% Ab-Komponente, die aus dem Plagioklas bezogen worden ist; der Alkalifeldspat liegt als Kryptoperthit vor.

Zwischen 670° und 680° C beginnt sich eine Teilschmelze zu bilden. Die oberhalb 670° C auftretende Abnahme der Menge an Quarz und Alkalifeldspat zeigt an, daß zunächst nur diese beiden Minerale an der Schmelzbildung beteiligt sind. Erst oberhalb 690° C geht Plagioklas mit weiteren Mengen an Quarz und Alkalifeldspat in die Schmelze. Etwa bei 700° C ist aller Alkalifeldspat in der Schmelze gelöst. Ab ca. 700° C wird Biotit mit weiteren Mengen an Quarz und Plagioklas von der Alkalifeldspat-Quarz-Plagioklasschmelze aufgenommen. Um 760° C ist der gesamte Quarz verbraucht, während Biotit und Plagioklas noch bei 800° C in Mengen von 3 bzw. 7 Gew.-% vorgefunden werden. Es ist zu erwarten, daß auch diese beiden Minerale bei etwa 850° C vollständig in die Schmelze gegangen sind.

Der Hämatit-Ilmenitgehalt bleibt bis 800° C konstant, eine Aufnahme in die Schmelze findet also nicht statt.

Der Titanit dürfte ab 690° C instabil werden, denn ab 690° C ist eine Ilmenitzunahme im Hämatit-Ilmenit zu beobachten (S. 424). Bei etwa

750° C wird sich die gesamte, auf 2 Gew.-% berechnete Titanitmenge in der Schmelze gelöst haben; wahrscheinlich erfolgte ebenfalls bis 750° C die Aufnahme der berechneten 2 Gew.-% Sillimanit (Sillimanit-Mullit) durch die Schmelze. Gestützt wird diese Annahme durch die Ergebnisse von Schmelzversuchen mit synthetischen Mineralgemengen, die aus Alkalifeldspat, Plagioklas, Quarz und Korund zusammengesetzt worden sind (S. 444).

Außerdem tritt um ca. 700° C eine neue kristalline Phase, der Ulvit-Magnetit-Magnesioferrit auf. Dieser zeigt mit steigender Temperatur eine Abnahme der Gitterkonstanten, woraus auf eine Zunahme der Komponenten FeO, MgO und Fe₂O₃ geschlossen werden kann (S. 436).

Ab ca. 700° C geht Biotit in die Schmelze, bei derselben Temperatur wird die Spinellphase gebildet. Durch Auflösung des Biotits in der Schmelze wird diese auch reicher an Fe, Mn und Mg, so daß nun die Spinellphase in ihr kristallisieren kann. Bei 760° C haben sich etwa 3 Gew.-% dieses Mischkristalls gebildet; bei höherer Temperatur (bei 800° C) ändert sich seine Menge nicht mehr.

4. 1.2. Versuche mit gepufferten Präparaten (Pufferproben)

Mit der hier gewählten Versuchsanordnung für die Pufferproben (S. 414) waren bisweilen keine, meistens aber unterschiedliche Substanzverluste bis zu 15 Gew.-% in dem untersuchten Temperaturbereich zwischen 390° C und 730° C nach einer Versuchsdauer von 28 Tagen aufgetreten. Es wurde festgestellt, daß unterhalb 730° C neben den leichtflüchtigen Bestandteilen (H₂S u. a.) nur SiO₂ aus den Proben abtransportiert worden ist (Verringerung der Quarzmenge).

In Abb. 1 sind die in den Pufferproben gefundenen Mineralmengen eingetragen, die unter Hinzufügung der jeweils abtransportierten Quarzmenge korrigiert worden sind.

Man beobachtet dann eine Übereinstimmung mit den für die isochemischen Versuche gefundenen Reaktionstemperaturen sowohl für die Reaktion (1) von muskovitischem Glimmer mit Chlorit unter Bildung von Biotit und Quarz, als auch mit denjenigen der Reaktion (2), die ab 600° C die Verringerung von Biotit und Plagioklas und die Bildung von Alkalifeldspat, Hämatit-Ilmenit und Titanit zur Folge hatte.

Des weiteren lassen sich jedoch hinsichtlich der Ausbeute der Reaktion (2) deutliche Abweichungen gegenüber den isochemischen Versuchen erkennen. Insbesondere läßt sich das für die Reaktionstemperatur 620° C feststellen. Die Biotitmenge zum Beispiel hat in der isochemischen Probe um 2 Gew.-%, in der Pufferprobe dagegen bereits um 11 Gew.-% abgenommen; entsprechend ist die Menge des Alkalifeldspats und des Hämatit-Ilmenits in der Pufferprobe größer als im geschlossenen System bei 620° C. Diese Beobachtungen dürften nicht auf den Abtransport von SiO₂, sondern auf starke Verdünnung des H₂S und damit auf eine Änderung der Acidität zurückzuführen sein, was in anderen Systemen von Althaus und Winkler (1961) festgestellt worden ist.

Schließlich sind in den Pufferproben die einzelnen Mineralphasen viel besser kristallisiert; vor allem sind die Kristalle durchweg größer ausgebildet und lassen sich mikroskopisch besser erkennen und untersuchen. Im Hinblick auf die röntgenographisch festgestellten Daten sind ebenfalls bisweilen andere Werte ge-

messen worden. Darauf wird noch in den Einzelbeschreibungen der Probenminerale hingewiesen.

Der Beginn der Schmelzbildung und die Reihenfolge, in der die Minerale in die Schmelze gehen, ist dieselbe wie unter isochemischen Bedingungen.

Unter der Bedingung der Pufferung sind bei 730° C drei Proben behandelt worden. Sie hatten Substanzverluste von 9, 12 bzw. 15, also im Mittel zu 12 Gew.-%. Wie zu erwarten war, ist kein Quarz, aber auch kein Ulvit-Magnetit-Magnesioferrit mehr nachgewiesen worden, dafür aber wurde in allen drei Proben eine *Hornblende* (ca. 4–5 Gew.-%) beobachtet; die idiomorphen Hornblendekristalle schwimmen zusammen mit Biotit, Plagioklas und Hämatit-Ilmenit in der Schmelze.

Die Hornblende bildete sich nicht in den isochemischen Versuchen, dafür aber die erwähnte Spinellphase. Weitere Versuche wären zur Erklärung dieser Beobachtungen notwendig.

4. 2. Die an den Mineralen der Versuchsproben bestimmten optischen und röntgenographischen Daten

Im folgenden wird über die Veränderung der einzelnen Minerale bei der experimentellen Metamorphose berichtet.

Die Bestimmung der Brechzahlen erfolgte nach der λ/t -Methode, die Bestimmung der Achsenwinkel an Plagioklas und Alkalifeldspat wurde nach der drehkonoskopischen Methode an Körnerpräparaten vorgenommen [Schumann (1941, 1951)]. Der Achsenwinkel des Biotits wurde mit Hilfe der Mallard'schen Konstanten bestimmt.

Wenn nichts Besonderes mitgeteilt ist, sind die Linienlagen und Liniendifferenzen Pulveraufnahmen entnommen, die mit kristallreflektierter monochromatischer $\text{CuK}\alpha_1$ -Röntgenstrahlung in einer Guinierkamera von 114,6 mm \varnothing ausgeführt wurden.

4. 2.1. Biotit

Das Ausgangsgestein enthält 22 Gew.-% eines aluminium- und eisenreichen Biotits (*Lepidomelan*), ca. 2–3 Gew.-% muskovitischen Glimmer und 2,5 Gew.-% eines eisenreichen Chlorits (*Diabantit*).

Der muskovitische Glimmer ist bereits bei 450° C nicht mehr oder nur noch in Spuren vorhanden, wie eine röntgenographische Untersuchung einer entsprechend abgegrenzten Dichtefraktion einer bei dieser Temperatur angesetzten Probe bewiesen hat. Der Chlorit beginnt bereits um 400° C in seiner Menge abzunehmen und kann bei 520° C röntgenographisch nicht mehr nachgewiesen werden. Eine gleichzeitige Zunahme der Biotit- und Quarzmenge um etwa 6 bzw. 2 Gew.-% besagt, daß Chlorit und Muskovit miteinander unter Bildung von Biotit und Quarz reagiert haben. Die optischen und röntgenographischen Daten von Chlorit und Muskovit, soweit sie überhaupt wegen der geringen Mengen bestimmt

werden konnten, haben sich bis zu dem vollständigen Abbau nicht verändert.

Für den Biotit sind in Abb. 2 die Linienlagen für die (200 131) Interferenz in $2\vartheta_{\text{CuK}\alpha_1}$ und die Brechzahlen n_Z und n_Y bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Bis 510° C ändern sich die Daten des Biotits kaum. Die braune Farbe geht jedoch im Temperaturbereich zwischen 450° und 510° C allmählich in eine grüne über; bei 510° C ist der Biotit vollständig grün geworden. Kleine, idiomorph ausgebildete, vor allem an Biotit gebundene Hämatit-Ilmenitkristalle wurden beobachtet.

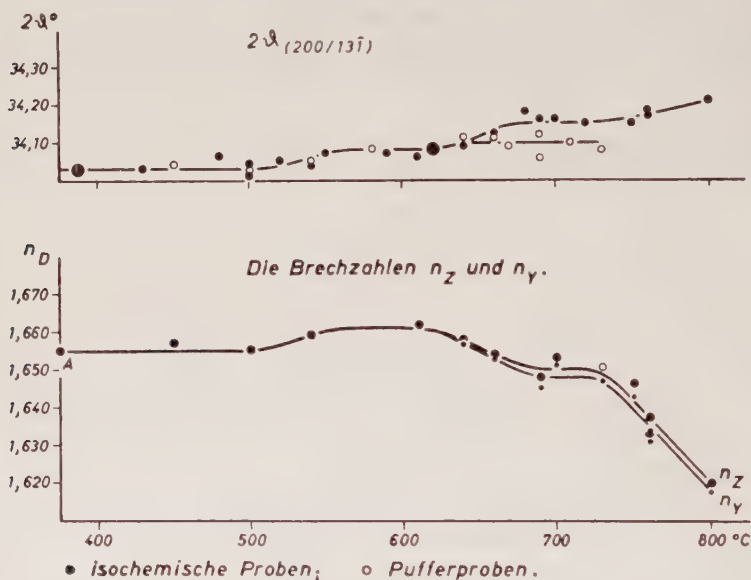


Abb. 2. Die optischen und röntgenographischen Daten von Biotit

Ab 510° C, nachdem also der gesamte Chlorit in Biotit umgewandelt ist, erkennt man zunächst bei etwa 560° C ein Ansteigen der Brechzahlen $n_Z \cong n_Y$ und eine Verschiebung der Linienlage von (200/131) in 2ϑ von 34,03° auf 34,08° ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung). Eine Änderung des Achsenwinkels $2V$ (—) ist nicht eingetreten. Die Ursache für diese Veränderung ist wahrscheinlich ein bei 510° C einsetzender und bei etwa 560° C abgeschlossener Ordnungsprozeß im Biotitgitter, da in diesem Temperaturbereich keinerlei Änderungen in der Biotitmenge aufgetreten sind (Abb. 1). Dieser Schluß stützt sich auf Beobachtungen von Yoder und Eugster (1954), die als Ursache von Linienverschiebungen zu höheren Glanzwinkeln an hydrothermal behandelten Phlogopiten die Ausbildung eines geordneten Kristallgitters erkannt haben. Außerdem haben Hellner und Euler (1956), die Einkristalluntersuchungen an Biotiten

Von 680° bis 720° C bleiben die röntgenographischen und optischen Daten im wesentlichen unverändert. Ab 720° C, wenn die Aufnahme des Biotits in die Schmelze bereits erfolgt (S. 418), nehmen die Brechzahlen ziemlich stark ab. Bei 800° C wurden für n_Z und n_Y folgende Werte gemessen:

$n_Z = 1,620$, $n_Y = 1,618$ gegenüber $n_Z = 1,650$ und $n_Y = 1,648$ bei 710° C. Auch der 2θ -Wert für die (200/131)-Interferenz änderte sich, und zwar nimmt er von 34,15° bei 710° C bis auf 34,21° bei 800° C zu.

Aus diesen Änderungen darf geschlossen werden, daß der Biotit 720° C fraktioniert schmilzt, das heißt, mit steigender Temperatur in dem Maße kontinuierlich Mg-reicher wird, in dem Fe-reicherer Biotit in der Schmelze gelöst wird. Hierdurch wird die Schmelze Fe-reicher, und es kann sich Ulvit-Magnetit-Magnesioferrit bilden (S. 435).

4. 2.2. Hämatit-Ilmenit

Hämatit-Ilmenit ist in dem Ausgangsgestein nur in einer sehr geringen Menge (rd. 0,3 Gew.-%) vorhanden. Es wurden keine wohlausgebildeten Kristalle gefunden, sondern sein mikroskopisch erkennbares Vorkommen beschränkt sich auf einen opaken Saum um den Chlorit (S. 416).

Ab 510° C, der Temperatur, bei der der Biotit vollständig grün geworden ist, beobachtet man Hämatit-Ilmenit an Biotit gebunden oder mit diesem orientiert verwachsen in sechs- oder dreiseitigen, idiomorphen, blättchenförmigen Kristallen parallel der Basis (0001), aber auch in Form von Nadeln, die in Richtung von [1010] gestreckt sind. Die Menge des Hämatit-Ilmenits bleibt bis 580° C dieselbe wie im Ausgangsgestein. Die Farbänderung des Biotits von braun nach grün und die Rekristallisation oder Sammelkristallisation von Hämatit-Ilmenit scheinen bei der gleichen Temperatur abzulaufen.

Von 610° bis 670° C nimmt die Menge des Hämatit-Ilmenit-Mischkristalls bis auf 3,0 Gew.-% zu, entsprechend Reaktion (2); vgl. auch Abb. 1.

Aus Schwenkaufnahmen von bis 670° C gebildeten Einkristallen wurden folgende Gitterkonstanten gefunden, die mit denjenigen des reinen Hämatits und Ilmenits [nach Strunz (1957)] verglichen werden:

	a_0 in Å	c_0 in Å
Hämatit	5,03	13,74
Hämatit-Ilmenit (bei 670° C) . .	$5,04 \pm 0,04$ Å	$13,80 \pm 0,02$ Å
Ilmenit	5,09	14,07

Die hier für den Hämatit-Ilmenit gefundenen Gitterkonstanten — vor allem c_0 — liegen zwischen denen für Hämatit und Ilmenit. Posnjak und Barth (1934) geben die Gitterkonstanten für alle Zusammensetzungen des Mischkristalls Hämatit-Ilmenit an; aus diesen wurden die Interferenzlagen von (1014) bei verschiedenen Gehalten des Mischkristalls an FeTiO_3 berechnet.

In der Abb. 3 sind die Interferenzlagen in $2\theta_{\text{CuK}\alpha_1}$ gegen die Gehalte an FeTiO_3 in Gew.-% aufgetragen. Auf Grund dieses Diagramms wurden fol-

gende Ilmenitgehalte in Gew.-% an den Hämatit-Ilmenit-Mischkristallen der isochemischen Proben bestimmt:

Temperaturbereich	Gew.-% FeTiO_3 im Mischkristall
Gneis	11
450° bis 630° C	11
630° bis 660° C	11
670° bis 690° C	8
710° bis 740° C	14
800° C	8

Bis ca. 660° C ändert sich für die isochemischen Versuche die Zusammensetzung nicht oder nur geringfügig gegenüber derjenigen des

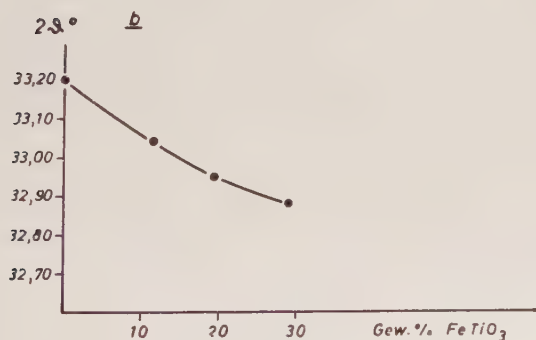
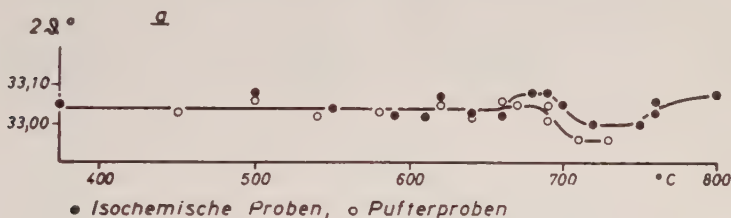


Abb. 3

- a) Linienlagen der $(10\bar{1}4)$ -Interferenz von Hämatit-Ilmenit bei verschiedenen Temperaturen
- b) Ilmenit-Gehalte in Beziehung zur $(10\bar{1}4)$ -Interferenzlage im Hämatit-Ilmenit nach Posnjak und Barth (1934)

Hämatit-Ilmenits im Ausgangsgestein. Von 660° C beginnt der Ilmenitgehalt abzunehmen (auf 8 Gew.-% bei 680° C), und zwischen 690° und 710° C wieder zuzunehmen (14 Gew.-% bei 710° C). Bis 800° C hat die Menge an Ilmenit wieder abgenommen (8 Gew.-%).

Neben Hämatit-Ilmenit ist bei 670° C als zweite titanhaltige Phase der Titanit festgestellt worden (S. 418). Andererseits ist bei dieser Temperatur der Ilmenitgehalt des Hämatit-Ilmenits etwas geringer ge-

worden, so daß vermutet wird, daß zwischen 660° und 670° C Teile der Ilmenitkomponente mit der Anorthitkomponente des Plagioklases unter Bildung von Titanit reagieren.

Wenig oberhalb 690° C bildet sich eine Schmelze, die wahrscheinlich auch etwas Titanit mit aufnimmt; denn der Ilmenitgehalt des Hämatit-Ilmenit-Mischkristalls nimmt von 690° bis 710° C von 8 auf 14 Gew.-% zu. (Bei den Pufferproben ist die Ilmenitzunahme noch etwas ausgeprägter [Abb. 3].)

Von 710° bis etwa 750° C bleibt die Zusammensetzung des Hämatit-Ilmenits unverändert; ab ca. 750° C beobachtet man wiederum eine Abnahme des Ilmenitgehaltes von 14 bis auf 8 Gew.-% bei 800° C; diese könnte auf fraktioniertes Schmelzen des Mischkristalls [Ramdohr (1926)] zurückzuführen sein. Die von der Schmelze aufgenommenen Mengen an TiO_2 können jedoch nur gering sein, denn es konnte keine Abnahme der Gesamtmenge an Hämatit-Ilmenit gemessen werden.

4. 2.3. Titanit

Der Titanit wurde in einer Menge von rd. 0,3 Gew.-% im Ausgangsgestein gefunden.

Das Verhalten des Titanits konnte wegen seines geringen Gehaltes nur unvollkommen studiert werden. Mikroskopisch ließ sich dieses Mineral nur in den Pufferproben (in den isochemischen Proben waren die Kristalle zu klein) feststellen. Die Kristalle waren idiomorph und zeigten neben einer hohen Lichtbrechung und einem Achsenwinkel von $2V(+) = 20$ bis 30° folgende Flächenformen:

$$\{010\} \quad \{100\} \quad \{001\} \quad \{10\bar{1}\} \quad \{111\} \quad \{\bar{1}11\} \quad \text{und} \quad \{110\}$$

Die Translationsperiode in Richtung b wurde mit Hilfe von Schwenkaufnahmen bestimmt zu

$$b_0 = 8,72 \pm 0,04 \text{ \AA.}$$

Aus Guinieraufnahmen einer Dichtefraktion ($D = 2,7 \text{ g/cm}^3$) der Pufferprobe bei 670° C geht im Vergleich zu der unter den gleichen Bedingungen erhaltenen Fraktion des Ausgangsgesteins hervor, daß eine Gehaltszunahme des Titanits stattgefunden hat. Zwischen 670° und 680° C ist die maximal zu erwartende Menge von 2 Gew.-% erreicht. Ab etwa 690° C beginnt Titanit in die Schmelze zu gehen, und bei 750° C ist wahrscheinlich aller Titanit von ihr aufgenommen worden.

4. 2.4. Der Alkalifeldspat

Im Ausgangsgestein liegen 4,0 Gew.-% eines Orthoklas-Kryptoperthits mit einem Albitgehalt von 25 Gew.-% vor. Zwischen 390° und 600° C konnte keine Änderung in der Menge des Alkalifeldspats beobachtet werden, und erst auf Grund der zwischen 600° bis 670° C ablaufen-

den Reaktion, bei der Biotit und Plagioklas miteinander reagieren (S. 419), erhöht sich der Alkalifeldspatgehalt bis auf 11 Gew.-%; er ist ebenfalls kryptoperthitisch, aber reicher an Ab.

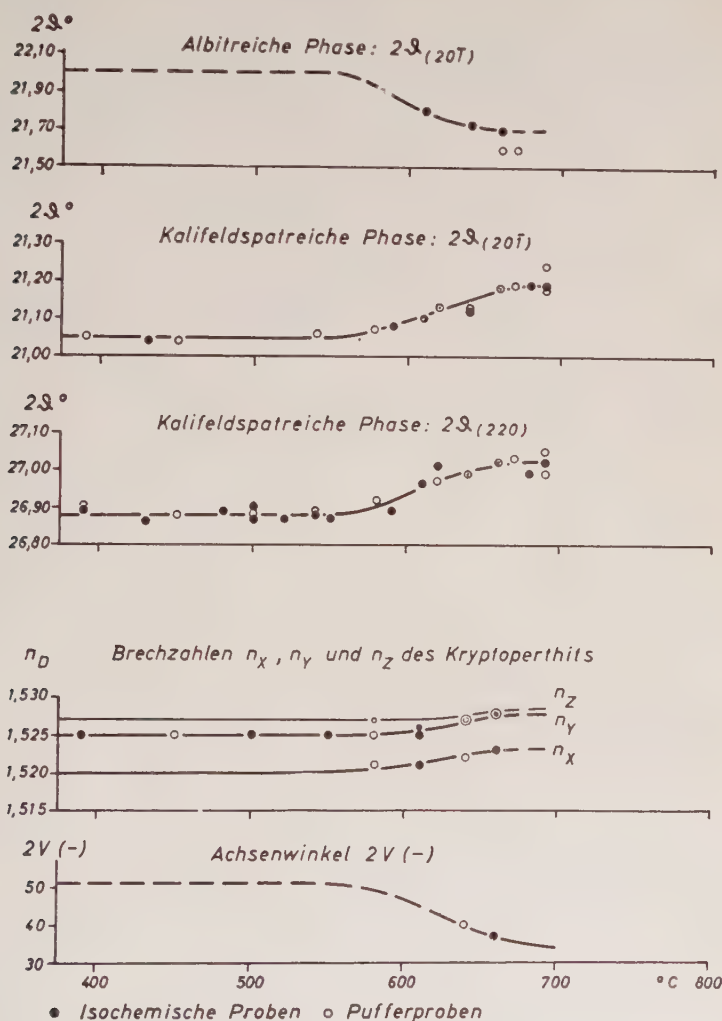


Abb. 4. Die optischen und röntgenographischen Daten von Alkalifeldspat

In der Abb. 4 sind die Werte für die Brechungsindizes n_z, n_y, n_x und für die Achsenwinkel $2V$ (—) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

a) Die Bestimmung der Gesamtzusammensetzung der Alkalifeldspäte

Nach Tuttle (1952) (in Tröger 1956) läßt sich die Gesamtzusammensetzung von Alkalifeldspäten mit Hilfe von n_y bestimmen,

unabhängig davon, ob der Alkalifeldspat im entmischten oder homogenen Zustand vorliegt. Aus verschiedenen Proben wurden Alkalifeldspäte isoliert und n_y bestimmt; es ergaben sich die in der Tab. 2 aufgeführten Zusammensetzungen von Alkalifeldspäten. Danach stellt man mit ansteigender Temperatur von 580° bis 690° C eine Albitgehaltszunahme von 25 bis 50 Gew.-% fest. Alle Alkalifeldspäte sind nicht homogen, sondern kryptoperthitisch, was röntgenographisch leicht festgestellt werden konnte.

Tab. 2. Die Gesamtzusammensetzung und die Zusammensetzung der beiden Teilphasen des Alkalifeldspats bei verschiedenen Temperaturen in Gew.-%

Temperatur °C	Gesamtzusammensetzung ¹⁾		Albitreiche Phase ²⁾		Kalifeldspat-reiche Phase ²⁾	
	Ab	Or	Ab	Or	Ab	Or
550 (Gneis	25	75	100	0	8	92
580	25	75	—	—	11	89
590	27	73	—	—	12	88
610	31	69	79	21	15	85
620	34	66	76	24	17	83
640	40	60	73	27	19	81
660	50	50	70	30	21	79
670	50	50	—	—	23	77
680	50	50	—	—	23	77
690	50	50	—	—	23	77

¹⁾ Auf Grund der Bestimmung von n_y nach Tuttle (1952) [in Tröger (1956)]. Fehlergrenze ± 5 Gew.-%.

²⁾ Auf Grund der Linienlage von (20 $\bar{1}$) nach Bowen und Tuttle (1950).

Die Zusammensetzung der Alkalifeldspäte kann auch röntgenographisch mit Hilfe der (20 $\bar{1}$)-Interferenzlage in Pulverdiagrammen [Combs (1954)] mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden, wenn die vorliegenden Kryptoperthite homogenisiert worden sind. Der Versuch wurde unternommen, in dem die Proben bei 670° C und 690° C zunächst durch eine Dichtentrennung ($D = 2,77 \text{ g cm}^3$) unter Anwendung der Zentrifuge in eine Biotit- und fast Biotit-freie Fraktion zerlegt wurden. Obwohl eine Isolierung des Alkalifeldspates nicht möglich war, wurde die Biotit-freie Fraktion, die fast ausnahmslos Plagioklas, Alkalifeldspat und Quarz enthielt, bei 930° C 4 bis 5 Tage getempert. Bei dieser Temperatur bildete sich während des Temperprozesses noch keine Schmelze. Nach der Temperung wurde eine Linienverschiebung der (20 $\bar{1}$)-Interferenz zu höherem Glanzwinkel und das Verschwinden der (20 $\bar{1}$)-Interferenz der albitreichen Phase festgestellt; es ist also eine Homogenisierung erfolgt. Mit der Lage der (20 $\bar{1}$)-Linie des getemperten Materials ließ sich nun der Albitgehalt des homogenisierten Alkalifeldspates mit Hilfe des Diagramms bei Bowen und Tuttle (1950) bestimmen. Bei 670° und auch bei 690° C ergab sich mit $d = 4,139 \text{ \AA}$ ein Albitgehalt von 47 Gew.-% Ab; dieses Ergebnis stimmt befriedigend mit dem optisch bestimmten Gehalt von 50 Gew.-% überein.

Eine Einstufung des noch bei 690° C neben der Schmelze stabilen Alkalifeldspats von 50 Gew.-% Ab mit einem am ungetemperten Kristall

bestimmten Achsenwinkel von $2V(—) = 35^\circ$ und einer zu (010) senkrecht orientierten Achsenebene in die bei Tuttle (1952) aufgestellten Alkalifeldspatgruppen kann nun erfolgen. Der bei 690°C stabile Alkalifeldspat liegt in der Fig. 1, S. 557 bei Tuttle (1952), auf dem ausgezogenen Teil der Kurve für die Sanidin-Anorthoklas-Kryptoperthitserie. Der Orthoklas-Kryptoperthit des Ausgangsgesteins mit einer Gesamtzusammensetzung von 25 Gew.-% Ab und $2V(—) = 51^\circ$ ist also bei 690°C in einen Sanidin-Anorthoklas-Kryptoperthit, dessen Albitgehalt bis auf 50 Gew.-% zugenommen hat, umgewandelt worden.

b) Die Bestimmung der Zusammensetzung der albit- und kalifeldspatreichen Phase

Neben den optischen Angaben findet man in der Abb. 4 die Linienlagen der (201)- und (220)-Interferenzen der kalifeldspatreichen Phasen und die der (201)-Interferenz der albitreichen Phasen des kryptoperthitischen Alkalifeldspat in $2\vartheta_{\text{CuK}\alpha_1}$. Eine Änderung im Kurvenverlauf tritt bereits oberhalb 550°C in Erscheinung. Entnimmt man nun aus der Bestimmungskurve von Bowen und Tuttle (1950) die den gefundenen (201)-Werten zukommenden Albitgehalte der beiden Teilphasen, so erhält man die Angaben der Tab. 2, in der auch die Werte für die Gesamtzusammensetzung aufgeführt sind. Es zeigt sich, daß oberhalb 550°C mit ansteigender Temperatur bis zur Schmelzbildung die kalifeldspatreiche Phase immer albitreicher, und die albitreiche immer kalifeldspatreicher wird.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß der Kalifeldspatgehalt der albitreichen Teilphase den Wert von etwa 30 Gew.-% Or nicht überschreitet, wie es auch MacKenzie und J. V. Smith (1956) bei der Untersuchung von natürlichen Sanidin-Anorthoklas-Kryptoperthiten festgestellt haben.

Es muß in diesem Zusammenhang jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Werte für die Zusammensetzungen der beiden Alkalifeldspatphasen, die aus der Lage der (201)-Interferenz bestimmt wurden, bei diesen perthitischen Alkalifeldspäten ungenau sein können [MacKenzie und J. V. Smith (1955 und 1956), Coombs (1954) und Laves (1952)]. Dagegen sind die Richtungen der relativen Änderungen der Zusammensetzungen der beiden Alkalifeldspatphasen zuverlässig und durchaus derart, wie man sie mit steigender Temperatur erwarten muß.

Beachtenswert ist nun die Beobachtung, daß bei den Versuchen unter 2000 kg/cm^2 H_2O -Druck die Alkalifeldspäte selbst bei 690°C noch nicht homogen, sondern kryptoperthitisch sind. Das steht im Gegensatz zu dem Verhalten der Alkalifeldspäte im Dreistoffsystem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ bei 2000 kg/cm^2 , welches von Bowen und Tuttle (1950) untersucht worden ist; denn dort existiert zwischen etwa 660° und 730°C ein Gebiet eines homogenen Alkalifeldspats. In dem

hier untersuchten komplexen Mehrstoffsystem, wie es in einem Gestein verwirklicht ist, wird jedenfalls bis 690° C noch kein homogener Alkalifeldspat beobachtet, und bei höheren Temperaturen ist kein Alkalifeldspat mehr vorhanden, weil er in der partiellen Schmelze aufgelöst worden ist.

4. 2.5. Plagioklas

Der Plagioklas ist im Ausgangsgestein als Oligoklas-Andesin mit einem mittleren An-Gehalt von 29 Gew.-% und einer Menge von 40 Gew.-% (S. 414) enthalten. Die Plagioklasindividuen zeigen häufig eine fleckige

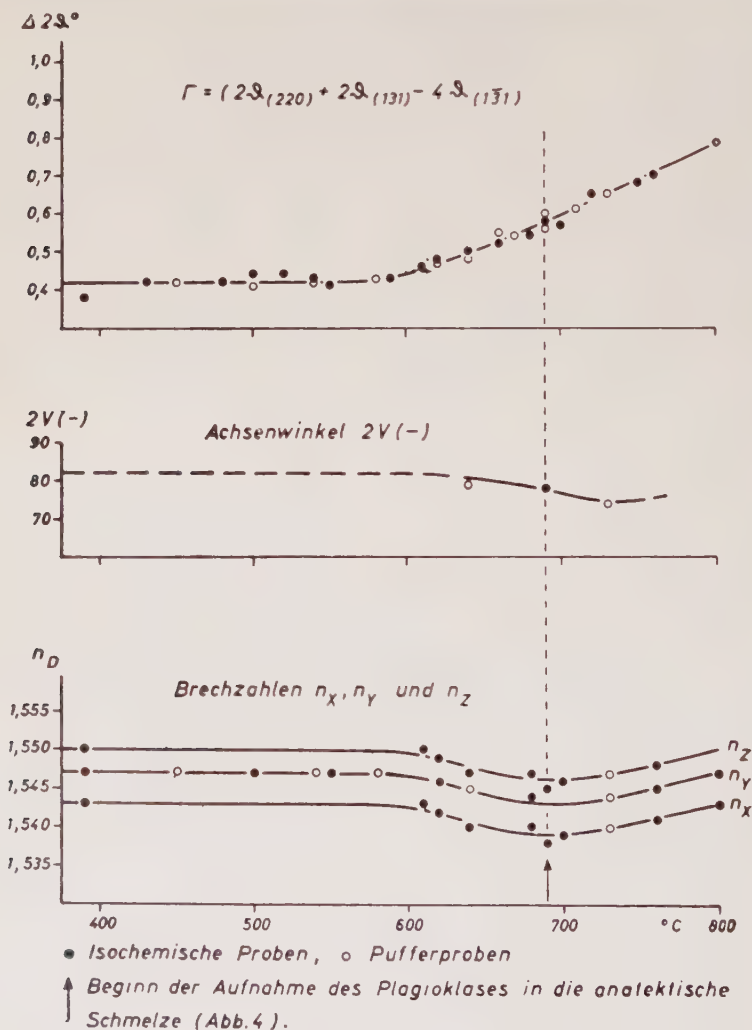


Abb. 5. Die optischen und röntgenographischen Daten von Plagioklas

oder leicht zonare Auslöschung; vor allem sind die im Alkalifeldspat eingeschlossenen Plagioklase oft mit einem muskovitischen Glimmer gefüllt; diese haben stets einen albitreichen Rand, der scharf oder diffus an die umgebende Alkalifeldspatsubstanz grenzt. Der Plagioklas befindet sich in einem thermischen Zwischenzustand, der jedoch der Tieftemperaturform nahekommt.

Mikroskopisch wurde ab etwa 580° C eine zu höheren Temperaturen hin immer deutlicher ausgeprägte Umkristallisation des Plagioklases beobachtet, die eine Homogenisierung und eine Ausbildung idiomorpher Kristalle bewirkt hat. Im Temperaturbereich von 680° bis 690° C konnten idiomorphe Plagioklaskristalle festgestellt werden.

a) Die Auswertung der optischen und röntgenographischen Daten

In Abb. 5 sind die Liniendifferenzen $\Gamma (2\vartheta_{(131)} + 2\vartheta_{(220)} - 4\vartheta_{(1\bar{1}1)})$ [Smith und Gay (1958)] zusammen mit den Achsenwinkeln und den Brechzahlen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Bis ca. 590° C stimmen alle Daten mit denjenigen der Plagioklase des unbehandelten Gneises überein. Dann aber bemerkt man eine kontinuierliche Zunahme des Γ -Wertes von 0,42 bis auf 0,78 bei 800° C. Die Brechzahlen nehmen zunächst von 590° bis 690° C ab; mit höher werdender Temperatur wird Plagioklas in zunehmenden Mengen von der anatektischen Schmelze aufgenommen. Entsprechend den fraktionierten Schmel-

Tab. 3. Die Zusammensetzung der Plagioklase bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur in ° C	n_X	An-Gehalt ¹⁾ in Gew.-%	An-Gehalt ²⁾ in Gew.-%	benutzte An-Gehalte in Gew.-%	$\Gamma^c)$
Gneis	1,543	29	—	29	0,42
580	1,543	29	—	29	0,43
620	1,542	28	—	29	0,47
630	1,541	26	—	29	0,48
650	1,540	(24)	—	29	0,51
670	1,539	(22)	30	27 (—29)	0,54
700	1,539	(22)	30	27 (—30)	0,60
730	1,540	(24)	32	30 (—32)	0,65
760	1,541	(26)	34	34	0,70
780	1,542	(28)	35	35	0,74
800	1,543	(29)	37	37	0,78

1) Bestimmung des An-Gehaltes mit der Brechzahl n_X nach J. R. Smith (1958). Eingeklammerte Werte sind unwahrscheinlich; siehe Text.

2) Bestimmung des An-Gehaltes mit der Brechzahl n_X für die Hoch-Plagioklase nach Schwarzmann (1956) [in Tröger (1956)]. Fehlergrenze beider Bestimmungsmethoden: ± 2 Gew.-% An.

$\Gamma^c)$ bedeutet die Liniendifferenz $2\vartheta_{(131)} + 2\vartheta_{(220)} - 4\vartheta_{(1\bar{1}1)}$.

zen wird der kristallin bleibende Anteil der Plagioklase immer An-reicher (siehe Tab. 3), so daß die Brechzahlen oberhalb ca. 700° C kontinuierlich ansteigen. Die Änderungen des Achsenwinkels sind nur gering.

Der Ausgangsplagioklas (29 Gew.-% An) liegt in einem thermischen Zwischenzustand vor, welcher dem der Tieftemperaturform nahesteht. Zur Bestimmung des An-Gehaltes mit den Hauptbrechzahlen konnten deshalb die Tieftemperaturkurven benutzt werden. Da sich ab 590° C die I' -Werte verändern und bis ca. 700° C keine chemische oder höchstens eine sehr geringe Änderung im An-Gehalt um 2 Gew.-% erfolgt ist, muß eine Umwandlung in Richtung auf die Hochtemperaturmodifikation mit steigender Temperatur stattgefunden haben, worauf wir noch zurückkommen werden. Eine genaue An-Gehaltsbestimmung ist daher röntgenographisch nicht möglich; auch optisch ist sie etwas problematisch, was sich aus folgendem ergibt:

Smith (1958) gibt zwar an, daß die Zusammensetzung von Plagioklasen mit mehr als 20% An unabhängig von ihrem thermischen Zustand durch die Hauptbrechzahlen bestimmt werden kann. Schwarzmann (1956) hat demgegenüber gezeigt, daß die von ihr für die Hochmodifikation bestimmten n_z und n_x in dem hier interessierenden Bereich um An 30 um 0,004 niedriger sind als bei der Tiefmodifikation. Solange noch keine Änderung des thermischen Zustandes beobachtet wird, kann Plagioklas mit den von Smith angegebenen Daten bestimmt werden; es ergibt sich An 29. Würde man aber die Plagioklase oberhalb etwa 650° C nach Smith bestimmen, dann würden sich An-Gehalte ergeben, die mit Sicherheit um 4 bis 8 Gew.-% zu niedrig sind (Tab. 3). Das geht aus folgendem hervor: Eine Abnahme des An-Gehaltes gegenüber der Zusammensetzung des Plagioklases des Ausgangsgesteins um 7 Gew.-% bei 670° C ist durch keine der bekannten Mineralreaktionen möglich; maximal könnte sich der An-Gehalt nur um 2 Gew.-% verringert haben, wenn man unter Berücksichtigung des gesteigerten Ilmenitgehaltes im Hämatit-Ilmenit-Mischkristall annimmt, daß alles restliche Ti des Gesteins für die bis 670° C beobachtete Titanitbildung (S. 426) gebunden wird. Eine geringe Titanitbildung ist aber auch ohne Änderung der Zusammensetzung des Plagioklases auf Grund der vorher angegebenen Reaktion (siehe S. 419) möglich, wobei dann zwar nur 1,2 statt 2 Gew.-% Titanit vorliegen würden. Es ist also die Zusammensetzung des Plagioklases bei 670° C entweder wie im Ausgangsgestein An 29, oder sie hat sich (wie angenommen wird) nur bis An 27 geändert; keineswegs kann der Plagioklas die Zusammensetzung An 22 angenommen haben, die sich auf Grund der Daten von Smith ergeben würde. Dies weist deutlich darauf hin, daß die Smithschen Daten, die an isolierten, getemperten Plagioklasen erhalten wurden, nur mit Vorsicht angewandt werden können. Das zeigt sich auch besonders bei der Bestimmung der Plagioklase, die sich bei 800° C mit der anatektischen Schmelze im Gleichgewicht befinden. Nach Smith würde man nämlich für diese Plagioklase nur die Zusammensetzung An 29 bestimmen, was aber unmöglich ist; denn der Plagioklas der Zusammensetzung An 27—29 geht ab 690° C fraktioniert in die Schmelze, so daß der kristallin verbleibende Plagioklas An-reicher werden muß¹⁾. Verwendet man nun die Schwarzmanschen Daten, dann ergibt sich die sinnvolle Zusammensetzung An 37 für die Plagioklase bei 800° C. Da auf Grund des röntgenographisch ermittelten I' -Wertes dieser Plagioklas den End-

¹⁾ Das fraktionierte Schmelzen des Plagioklases wurde ebenfalls in einem komplex zusammengesetzten Gesteinssystem von Winkler und von Platten (1960) festgestellt.

zustand der Hochmodifikation fast völlig erreicht hat, dürfen die Daten von Schwarzm ann angewandt werden; auch für die Plagioklasse der Proben bis herunter auf 670° C liefert jene Methode vernünftige Werte, wobei die Fehlergrenze bis zu 3 Gew.-% betragen wird. Die Diskrepanz zwischen den Daten von Schwarzm ann und Smith ist noch nicht geklärt, worauf auch J. R. Smith selbst hinwies.

In der vorletzten Spalte der Tab. 3 sind diejenigen Plagioklaszusammensetzungen angegeben, die unter Berücksichtigung der dargelegten

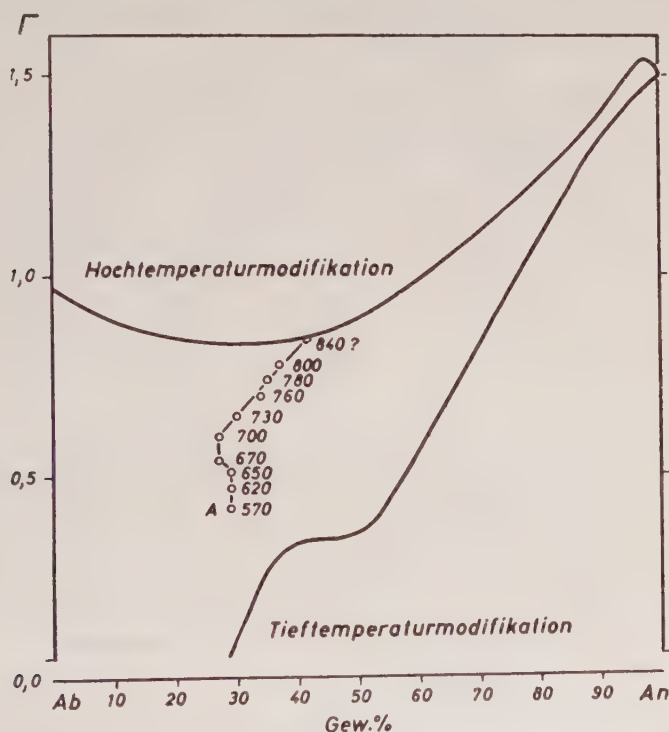


Abb. 6. Die bei den verschiedenen Temperaturen stabilen Plagioklasse. Beziehungen zwischen den Liniendifferenzen Γ und den Anorthitgehalten im Diagramm nach Smith und Gay (1958) (Ausschnitt)

A Ausgangsgesteinsplagioklas

Argumente am wahrscheinlichsten sind. Diese Werte wurden benutzt, um in Abb. 6 die Änderung des thermischen Zustandes mit der Temperatur auf Grund der Γ -Werte darzustellen.

Neben den Meßpunkten sind in Abb. 6 die entsprechenden Versuchstemperaturen in ° C angegeben. Man sieht aus der Abb. 6, daß der Plagioklas bei jeder Temperatur nach 21 oder 28 Tagen einen bestimmten thermischen Zwischenzustand erreicht hat, der sich mit steigender Temperatur zunehmend dem Zustand der Hochmodifikation nähert; eine ana-

loge Beobachtung ist von Mac Kenzie (1957) im System $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ gemacht worden. Der Endzustand, eine vollständige Umwandlung in die Hochtemperaturform, wird — wie die Extrapolation ergibt — bei etwa 840°C erreicht.

b) Die Verteilung der Albitkomponente auf die Feldspäte

Nach Barth (1956) soll aus der Verteilung der Albitkomponente auf Albitfeldspat und Plagioklas auf die Bildungstemperatur des Gesteins geschlossen werden können.

Tab. 4. Koexistierende Feldspäte

Versuchs- temperatur in $^\circ\text{C}$	Kryptoperthit ¹⁾ mittlere Zusammensetzung		Plagioklas ²⁾		k nach Barth (1956)
	Gew.-%	Mol.-%	Gew.-%	Mol.-%	
	Ab	Ab	Ab	Ab	
Gneis	25	26	71	72	0,36
550	25	26	71	72	0,36
580	25	26	71	72	0,36
600	29	30	71	72	0,42
620	34	35	71	72	0,49
640	42	43	71	72	0,60
660	49	50	73 (—71)	74 (—72)	0,68 (—0,70)
670—680	Schmelzbeginn				
680	50	51	73 (—71)	74 (—72)	0,69 (—0,71)
690	50	51	73 (—70)	74 (—71)	0,69 (—0,72)
700	aller Alkalifeldspat von der Schmelze aufgenommen				

¹⁾ Auf Grund der Bestimmung von n_{Y} ; bei 670° und 690°C auch homogenisiert. Fehlergrenze: ± 5 Gew.-% Ab.

²⁾ Auf Grund von n_{X} nach Smith, J. R. (1958) für die der Tiefmodifikation nahestehenden Plagioklase; nach Schwarzmann (1956) [in Tröger (1956)] für die der Hochmodifikation nahestehenden Plagioklase. Fehlergrenze: ± 2 Gew.-% Ab.

Werden nun die hier bestimmten k-Werte (Tab. 4) (das Mol-Verhältnis des im Alkalifeldspat zu dem im Plagioklas gelösten Albits) gegen die Temperatur aufgetragen, wie dieses in Abb. 7 geschehen ist, so zeigt sich, daß im Bereich zwischen 550° und 580°C bzw. im Bereich zwischen 660° und 690°C sich der k-Wert nicht mit der Bildungstemperatur ändert, während im Bereich zwischen 580° und 660°C sich der k-Wert stark ändert.

Diese Änderung ist aber keineswegs mit der von Barth angegebenen Kurve vergleichbar. Man muß daher feststellen, daß selbst bei Gesteinen gleicher chemischer Zusammensetzung das k-Verhältnis nicht als geo-

logisches Thermometer verwendet werden kann. Zu dem gleichen Ergebnis sind Winkler und von Platen (1958) gekommen; denn sie haben andererseits gezeigt, daß das k -Verhältnis sich bei gleicher Temperatur auch mit dem Chemismus stark ändert.

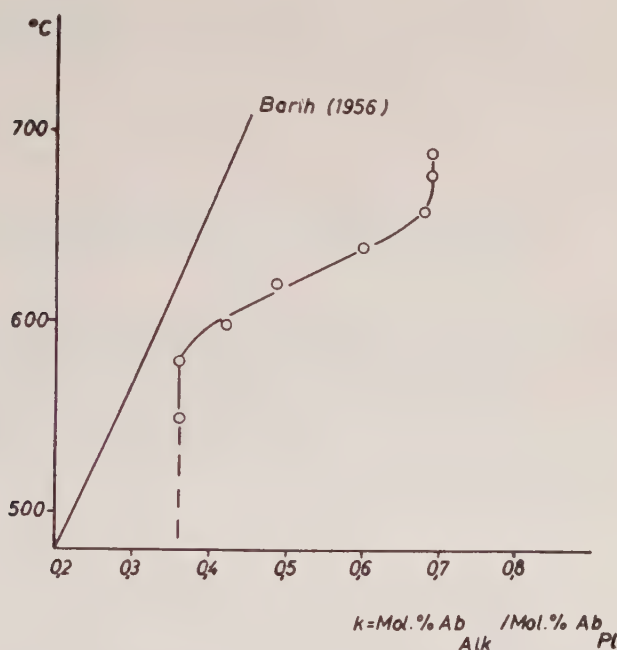


Abb. 7. Beziehungen zwischen Temperatur und dem Mol.-Verhältnis (k) des im Alkalifeldspat enthaltenen Albits zu dem des Plagioklases

4. 2.6. Apatit

Der Apatit, als Fluorapatit zu 0,8 Gew.-% im Ausgangsgestein enthalten, ist in dem untersuchten Temperaturbereich von 390° bis 800° C stabil. Eine Umkristallisation konnte deutlich nur in den Pufferproben ab 580° C beobachtet werden. Die schön idiomorphen, farblosen Kristalle waren kurz- bis mittelprismatisch ausgebildet. Aber auch die ursprünglich allotriomorphen Apatitkörner zeigten Aufwachsungen von idiomorpher Gestalt. Die Brechzahlen wurden zu $n_o = 1,633$, $n_e = 1,629$ und die Translationsperiode zu $c_0 = 6,91 \pm 0,015 \text{ \AA}$ bestimmt.

4. 2.7. Ulvit-Magnetit-Magnesioferrit

Bei ca. 710° C wurde das Auftreten von Ulvit-Magnetit-Magnesioferrit beobachtet. In der Zusammenstellung ist die Lage des (220)-Reflexes und die Gitterkonstante a_0 , wie sie bei den verschiedenen Temperaturen gemessen wurde, aufgetragen.

Temperatur ° C	$2 \vartheta_{(220)}$	a_0 in Å
710	30,00	8,427
720	30,06	8,401
750	30,06	8,401
760	30,08	8,396
760	30,08	8,396
800	30,12	8,385

CuK α_1 -Strahlung, $\lambda = 1,54\,050\text{ Å}$, $2\vartheta \pm 0,015$.

Die Gitterkonstanten für die reinen Substanzen sind nach Strunz (1957):

$a_0 = 8,53\text{ Å}$	für Ulvit	(Fe ^{II} TiO ₄)
$a_0 = 8,391\text{ Å}$	„ Magnetit	(Fe ^{II} Fe ^{III} O ₄)
$a_0 = 8,383\text{ Å}$	„ Magnesioferrit	(MgFe ^{II} O ₄)

Vergleicht man diese Gitterkonstanten mit den hier gemessenen, so stellt man fest, daß bei 710° C die Ulvitkomponente überwiegt, dann aber zugunsten der Magnetit- und später der Magnesioferritkomponente zurücktritt. Bei 800° C hat sich offenbar ein fast reiner Magnesioferrit gebildet. Die Zunahme der Magnetit- und Magnesioferritkomponente ist der fraktionierten Aufnahme des Biotits in die Schmelze ab ca. 700° C zuzuschreiben, aus welcher der Spinell Fe und Mg beziehen konnte. Die geschätzte Menge Ulvit-Magnetit-Magnesioferrit beträgt ab 760° C 3 Gew.-%.

4. 2.8. Anhydrit

Der Anhydrit (CaSO₄) tritt nur in den isochemischen Proben auf. Die gebildete Menge ist äußerst gering und läßt sich nicht bestimmen. In den Proben zwischen 600° und 800° C ist der Anhydrit immer zwischen der Probenbehälterwand und der Oberfläche der Probensubstanz in schön idiomorph, dünn tafelig nach {010} und {100} ausgebildeten Kristallen gefunden worden. Folgende Brechzahlen wurden bestimmt:

$$\begin{aligned} n_Z &= 1,610 \pm 0,001 \\ n_Y &= 1,574 \pm 0,001 \\ n_X &= 1,570 \pm 0,001 \end{aligned}$$

Der Achsenwinkel beträgt:

$$2V(+) = 40 \pm 2^\circ$$

Der Anhydrit ist während des Abkühlens der Proben aus der überkritischen Dampfphase auskristallisiert, denn sonst müßte man in Proben, in denen sich eine Schmelze gebildet hatte, Anhydritkristalle innerhalb der Glasmasse beobachtet haben.

4. 2.9. Hornblende

Hornblende wurde nur in den Pufferproben bei 730° C in einer geschätzten, röntgenographisch nachweisbaren Menge von 4—5 Gew.-% gefunden. Ein Substanzverlust, vor allem von SiO₂, aber auch von etwas Al₂O₃, K₂O und Fe₂O₃ ist festgestellt worden. Die Bildungsbedingungen der Hornblende sind noch nicht geklärt.

Folgende Eigenschaften wurden festgestellt: Die idiomorphen, langprismatisch ausgebildeten Individuen sind $20\ \mu$ breit und $100\ \mu$ lang und optisch nicht ganz homogen. Der Pleochroismus ist stark ausgeprägt mit

$$\begin{aligned}n_X &= \text{gelbgrün} \\ n_Z &= \text{grün}\end{aligned}$$

Die Brechzahlen, die Auslöschungsschiefe und der Achsenwinkel wurden bestimmt zu:

$$\begin{aligned}n_Z &= 1,663-1,669 \\ n_Y &= 1,657-1,663 \\ n_Z \wedge c &= 15-23^\circ \\ 2V(-) &= 68-72^\circ\end{aligned}$$

Nach Tröger (1956, S. 77) muß es sich um eine gemeine Hornblende handeln, mit einem $\text{Mg}/(\text{Fe}^{II}, \text{Mn}, \text{Ti})$ -Mol.-Verhältnis von $65-75/25-35$, im Mittel von $70/30$.

5. Experimentelle Anatexis des Parabiottitgneises

Die Proben, in denen sich eine anatektische Schmelze gebildet hatte, sind verbacken und zeigen eine glasige Oberfläche. Das Glas durchsetzt die gesamte Probensubstanz.

In den isochemischen Proben wurde bei 680°C zum ersten Male Glas in geringer Menge festgestellt. Der Anteil der Schmelze nimmt mit steigender Temperatur schnell zu und erreicht bei 800°C bereits eine Menge von $84\ \text{Gew.}\%$ (Abb. 1).

5. 1. Die Bestimmung der Brechzahlen und des Gehaltes an leichtflüchtigen Bestandteilen (H_2O) des Glases

Die Ergebnisse der Brechzahlbestimmung, die nach der λ/t -Methode erfolgte, sind in Tab. 5 dargestellt.

Tab. 5. Die Brechzahlen des Glases

Temperatur in $^\circ\text{C}$	n_D
680	1,487
690	1,488
710	1,489
730	1,490
760a ¹⁾	1,492
760b ¹⁾	1,492
800	1,495

¹⁾ Verschiedene Proben bei derselben Temperatur.

Man erkennt ein leichtes Ansteigen der Brechzahlen zu höheren Temperaturen hin (von $n_D = 1,487$ bei 680° bis zu $n_D = 1,495$ bei 800°C). Diese Gläser sind mit rhyolithischen Gesteinsgläsern vergleichbar, für die Tröger (1956) den Bereich von $n_D = 1,48$ bis $1,51$ angibt.

Zur Bestimmung der im Glas gelösten Menge leichtflüchtiger Bestandteile wurde folgendermaßen verfahren:

Bei 730° C hatten sich etwa 50 Gew.-% Schmelze gebildet, welche nach dem Abschrecken als Glas vorlag. Die Mengen der im Glas enthaltenen lfl. Bestandteile (H₂O) konnten direkt bestimmt werden, weil bei Beendigung der Versuche die Bomben unter Konstanthaltung des H₂O-Druckes bei 2000 kg/cm² sehr schnell abgeschreckt wurden, so daß die in der Schmelze enthaltenen lfl. Bestandteile (H₂O) im Glas gelöst blieben. Die Mengen dreier, bei 730° C behandelter Proben wurden in einem Tetrabromaethan-Aethylenbromid-Gemisch mit einer Dichte von 2,43 g/cm³ zentrifugiert. Die Trennung zwischen Glas und Restkristallin war auch bei Benutzung einer hochoberigen Zentrifuge nicht ganz vollständig; denn es blieb ein Rest von etwa 5 Gew.-% Plagioklas in der Glasfraktion zurück. Diese Fraktion wurde bei etwa 800° C in einem Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht und der Gewichtsverlust festgestellt. Unter Berücksichtigung des in der Fraktion anwesenden Plagioklases errechnete sich ein Gehalt des Glases an lfl. Bestandteilen (H₂O) von 8,7 Gew.-%.

Die Gehalte an lfl. Bestandteilen (H₂O) in den Schmelzanteilen anderer Proben wurden über ein anderes Verfahren berechnet, das an einem Beispiel, an der Probe bei 760° C, erläutert sei. Zu der vor dem Versuch in die Probe hineingegebenen Wassermenge wird diejenige Menge an H₂O + lfl. Best. hinzuaddiert, die bis 760° C dadurch freigeworden ist, daß OH-haltige Minerale von der Schmelze aufgenommen wurden. Der in der Schmelze gelöste Anteil ergibt sich nun, wenn die nach dem Versuch durch Trocknung bei 110° C ausgetriebene, freie, nicht an Glas gebundene Menge an H₂O + lfl. Best. von dieser Summe abgezogen wird. Dieses sieht wie folgt aus:

H ₂ O, vor dem Versuch in die Probe gegeben	8,9 mg
+ (H ₂ O + lfl. Best.), die bis 760° C aus Mineralen freigeworden sind	1,0 mg
— (H ₂ O + lfl. Best.), die nach dem Versuch bei der Trocknung ausgetrieben wurden	6,6 mg
(H ₂ O + lfl. Best.), die im Glas gelöst sind	3,3 mg

Damit hat man die Menge an H₂O + lfl. Best. zu 3,3 mg bestimmt, die in der Glassubstanz gelöst ist. Jetzt braucht man aus Abb. 1 nur noch den Glasgehalt (60 Gew.-%) bei 760° C zu entnehmen, um den Prozentgehalt der im Glas gelösten Menge zu berechnen. Es ergibt sich, daß bei 760° C und 2000 kg/cm² rund 9 Gew.-% H₂O + lfl. Best. im Glas gelöst sind.

In der Tab. 6 sind die auf diese Weise ermittelten, im Glas gelösten Mengen an H₂O + lfl. Best. in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben.

Tab. 6. Der Gehalt an H₂O + leichtflüchtigen Bestandteilen im Glas

Temperatur in ° C	Gew.-%
690	11
700	9
730	8,7
760a ¹⁾	9
760b ¹⁾	8
800	7

¹⁾ Verschiedene Proben bei derselben Temperatur.

Tab. 7. Die Zusammensetzung des Restkristallins, aufgeteilt in die Mineralkomponenten
(in Gew.-%)

Temperatur in °C	Quarz	Plagioklas		Alkali- feldspat		Biotit								Hämatit- Ilmenit		Tita- nit	Sili- manit	U.-Mg.- Mg.- ferrit	Summe
		Gew.-% Ab	Gew.-% An	Gew.-% Or	Gew.-% Ab	K ₂ O	H ₂ O	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Gew.-% Fe ₂ O ₃	Gew.-% FeTiO ₃	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
670	30	24,8	9,2	5,5	5,5	17	1,7	0,7	3,0	2,1	3,8	5,6	0,1	2,8	0,2	2	2	0	99
690	24	24,8	9,2	2,0	2,0	17	1,7	0,7	3,0	2,1	3,8	5,6	0,1	2,8	0,2	2	1,8	0	85,8
710	18	21,6	8,4	0	0	16	1,6	0,6	2,8	2,0	3,6	5,3	0,1	2,6	0,4	1,5	1,5	1	71,0
730	11	17,5	7,5	0	0	12	1,3	0,5	2,0	1,5	2,7	4,0	Sp.	2,6	0,4	1,0	0,7	2	54,7
760	1	11,2	5,8	0	0	7	0,7	0,3	1,0	1,0	1,6	2,4	Sp.	2,7	0,3	0	0	3	31,0
800	0	4,4	2,6	0	0	3	0,3	0,1	0,3	0,5	0,7	1,1	Sp.	2,8	0,2	0	0	3	16,0
850	0	0	0	0	0	0								2,9	0,1	0	0	3	6,6

Anmerkung: Die Bildung anatektischer Schmelzen beginnt zwischen 670° und 680° C.

Trotz der nicht großen Präzision der Bestimmungen erkennt man deutlich, daß bei gleichem Druck die im Glas gelöste Menge an H_2O + lfl. Best. zu höheren Temperaturen hin etwas abnimmt, was mit den Ergebnissen von Goranson (1931) im Einklang ist.

5. 2. Die Zusammensetzung der Teilschmelzen und des Restkristallins in den isochemischen Proben

Die Zusammensetzung des Restkristallins ergibt sich aus den Mengen der bei den verschiedenen Temperaturen noch nicht in die Schmelze gegangenen kristallinen Phasen. In Tab. 7 sind die Mineralmengen, die sich nicht in der jeweiligen Schmelze gelöst haben, zusammengestellt. Für den Plagioklas, den Alkalifeldspat und den Hämatit-Ilmenit wird die chemische Zusammensetzung angegeben. Mit Hilfe dieser Tabelle läßt sich die chemische Zusammensetzung des jeweiligen Restkristallins berechnen (Tab. 8). In den Tabellen wird die Zusammensetzung des Restkristallins und der Schmelze auf 850°C extrapoliert, weil bei etwa 850°C alle Silikate in die Schmelze gegangen sein werden und nur noch ein Rest von insgesamt 6%, bestehend aus Hämatit-Ilmenit und Magnetit-Magnesioferrit, kristallin geblieben ist.

Für die Berechnungen der chemischen Zusammensetzungen der Schmelzen wurde folgendes berücksichtigt:

Für den Biotit wurde die für 670°C berechnete Zusammensetzung (S. 423) auch für die Temperaturstufen 690° und 710°C verwendet, weil von etwa 670° bis 720°C keine Änderungen in den optischen und röntgenographischen Daten beobachtet worden sind (S. 422). Die dann sich anschließende Abnahme der

Tab. 8. Die Zusammensetzung des Restkristallins

Bezeichnung	Gneis	690°C	710°C	730°C	760°C	800°C	850°C
SiO_2	64,5	63,3	60,2	56,0	43,2	31,8	0
TiO_2	0,9	1,0	1,3	1,6	1,9	1,8	1,7
Al_2O_3	15,3	16,1	16,6	16,7	18,8	15,9	0
Fe_2O_3	2,8	3,3	3,9	5,1	8,9	17,2	46,7
FeO	2,9	3,4	4,1	5,3	8,9	14,7	38,3
MnO	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,6	1,6
MgO	2,1	2,5	3,0	3,8	5,7	8,0	11,7
CaO	2,8	3,3	3,7	3,9	4,5	3,9	0
Na_2O	3,6	3,6	3,7	3,8	4,1	3,1	0
K_2O	2,7	2,3	2,2	2,3	2,2	1,8	0
H_2O	1,4	0,8	0,8	0,9	1,0	0,6	0
P_2O_5	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	0
SO_3	0,6	—	—	—	—	—	—
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Menge in Gew.-%	—	85,8	71,0	54,7	31,0	16,0	6,0

Brechzahlen n_z und n_y führten mit $n_z = 1,649$ bei 730° , $n_z = 1,637$ bei 760° und $n_z = 1,620$ bei 800° C (Abb. 2) zu einem $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Mg}$ -Mol.-Verhältnis von 43/57 bzw. 35/65 und 23/77 [Tröger (1956), S. 84], mit deren Hilfe die chemische Zusammensetzung des Biotits für diese Temperaturstufen angenähert berechnet werden konnte.

Für den Ulvit-Magnetit-Magnesioferrit ließ sich mit den gemessenen röntgenographischen Daten (S. 436) allein keine derartige Berechnung durchführen. Die Abnahme der Gitterkonstante a_0 von 8,415 bei 710° bis auf 8,383 Å bei 800° C läßt vermuten, daß dieser Mischkristall bei 710° C einen gewissen Ulvitgehalt enthält, der dann zugunsten der Magnetit- und Magnesioferrit-Komponente zurücktritt. Deshalb wurde bei der Berechnung der Zusammensetzung des Restkristallins so verfahren, daß zunächst die jeweils zur Verfügung stehende Menge an MgO , dann die an FeO (Fe_2O_3) und zuletzt die Menge an TiO_2 bei der Berechnung der geschätzten Ulvit-Magnetit-Magnesioferritmengen berücksichtigt wurden. Es ließ sich leider nicht vermeiden, daß die in den Tabellen angegebenen Mengen von MgO , FeO , MnO und TiO_2 mit erheblichen Fehlern belastet sein können.

Die auf diese Weise erhaltenen chemischen Zusammensetzungen des jeweiligen Restkristallins (Tab. 8) werden von der chemischen Zusammensetzung des Ausgangsgesteins abgezogen, so daß man die chemischen Zusammensetzungen der bei den verschiedenen Temperaturen gebildeten anatektischen Schmelzen erhält (Tab. 9).

Im Bereich zwischen 670° und 680° C beginnt sich eine anatektische Teilschmelze zu bilden, indem zunächst nur kleine Mengen von Alkalifeldspat und Quarz kotektisch schmelzen. Bei 690° C beträgt die Menge dieser Schmelze 14 Gew.-%. Mit steigender Temperatur geht die restliche Menge des Alkalifeldspats (2%) in die Schmelze, zusammen mit weiteren Mengen an Quarz; ab ca. 690° C geht Plagioklas und ab ca. 700° auch Biotit fraktioniert in die Schmelze. Die Schmelzmenge beträgt 31 Gew.-% bei 710° C, 47 Gew.-% bei 730° C, 67 Gew.-% bei 760° C, 84 Gew.-% bei 800° C und 94 Gew.-% bei etwa 850° C. Bei letzterer Temperatur sind alle Silikate des Gneises geschmolzen, und nur Hämatit-Ilmenit und eine Spinellphase schwimmen in der Schmelze.

Alle anatektischen Schmelzen sind derart zusammengesetzt, daß die Summe ihrer normativen Komponenten Q, Or, Ab und An von 92 bis 100% der jeweiligen Schmelze betragen (Tab. 10). Die An-Komponente stellt die kleinste Menge der genannten vier Komponenten, so daß man berechtigt ist, die Zusammensetzungen der Schmelzen in dem System Q—Or—Ab darzustellen. Diese drei normativen Komponenten bestreiten auch bereits 100 bis 78% der jeweiligen Schmelzen. Um einen Überblick über die sich mit steigender Temperatur verändernden Schmelzzusammensetzungen geben zu können, wurden aus Tab. 9 die Normen berechnet; das Verhältnis Q : Or : Ab : An : Summe der restlichen Komponenten und andererseits das Verhältnis Q : Or : Ab ist in Tab. 10 zusammengestellt. Letzteres Komponentenverhältnis, welches so wichtig für granitische Gesteine (im weiteren Sinne) ist, wurde in Abb. 8 graphisch dargestellt.

Tab. 9. Menge und Zusammensetzung der anatektischen Schmelzen

Bezeichnung	690° C		710° C		730° C		760° C		800° C		850° C		Gneis	
SiO ₂	9,8	79,7	21,6	79,1	33,5	77,7	50,8	76,2	59,2	72,6	64,4	70,1	64,4	65,8
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	0,9	0,9
Al ₂ O ₃	1,3	10,6	3,4	12,5	6,0	13,9	9,3	14,0	12,6	15,5	15,2	16,6	15,2	15,5
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,8	2,9
FeO	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	0,5	0,6	0,6	0,7	2,9	3,0
MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1
MgO	0	0	0	0	0	0	0,3	0,4	0,8	1,0	1,4	1,5	2,1	2,1
CaO	0	0	0,2	0,7	0,7	1,5	1,4	2,1	2,2	2,7	2,8	3,1	2,8	2,9
Na ₂ O	0,5	4,0	1,6	3,7	1,5	3,5	2,3	3,5	3,1	3,8	3,6	3,9	3,6	3,7
K ₂ O	0,7	5,7	1,1	4,0	1,4	3,3	2,0	3,0	2,4	2,9	2,7	2,9	2,7	2,8
H ₂ O	0,7	0	0,8	0	0,9	0	1,1	0	1,3	0	1,4	0	1,4	0
P ₂ O ₅	0	0	0	0	Sp.	6,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
SO ₃	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,6	0
Summe	13,6	100,0	28,7	100,0	44,6	100,0	68,4	100,0	83,5	100,0	93,8	100,0	99,8	100,0
Menge in Gew.-%	14		31		47		67		84		94		—	

1. Spalte: Schmelzzusammensetzung mit Berücksichtigung von H₂O + lfl. Best. auf den Schmelzanteil bezogen.2. Spalte: Schmelzzusammensetzung ohne Berücksichtigung von H₂O + lfl. Best. auf 100 bezogen.

Tab. 10. Das normative Komponentenverhältnis für die Teilschmelzen

Temperatur in °C	Q	Or	Ab	An	Summe ¹⁾ der restlichen Komponenten	Q	Or	Ab
690	34	33	33	0	0	34	33	33
710	41	24	31	3	1	42	25	33
730	42	19	30	7	2	46	21	33
760	40	18	29	9	4	46	20	34
800	33	17	32	12	6	40	21	39
850	28	17	33	14	8	36	22	42
Gneis	24	17	31	12	16	33	23	44

¹⁾ Summe der restlichen Komponenten (C + hy + mt + il + ap).

Es zeigt sich, daß jene Komponentenverhältnisse der anatektischen Schmelzen 1 (690° C) und 2 (710° C) innerhalb des umrandeten „granitischen“ Bereichs liegen, während diejenigen der Schmelzen 3 (730° C) bis 6 (850° C) sich nahe der Grenze dieses Bereichs befinden. Der umrandete Bereich der Abb. 8 umfaßt nach Tuttle und Bowen (1958)

Isochemische Proben

Temp. °C	Schmelze	Schmelzanteil in Gew. %
690	1 ○	14
710	2	31
730	3	47
760	4	67
800	5	84
850	6	94
Gneis	A ⊕	—

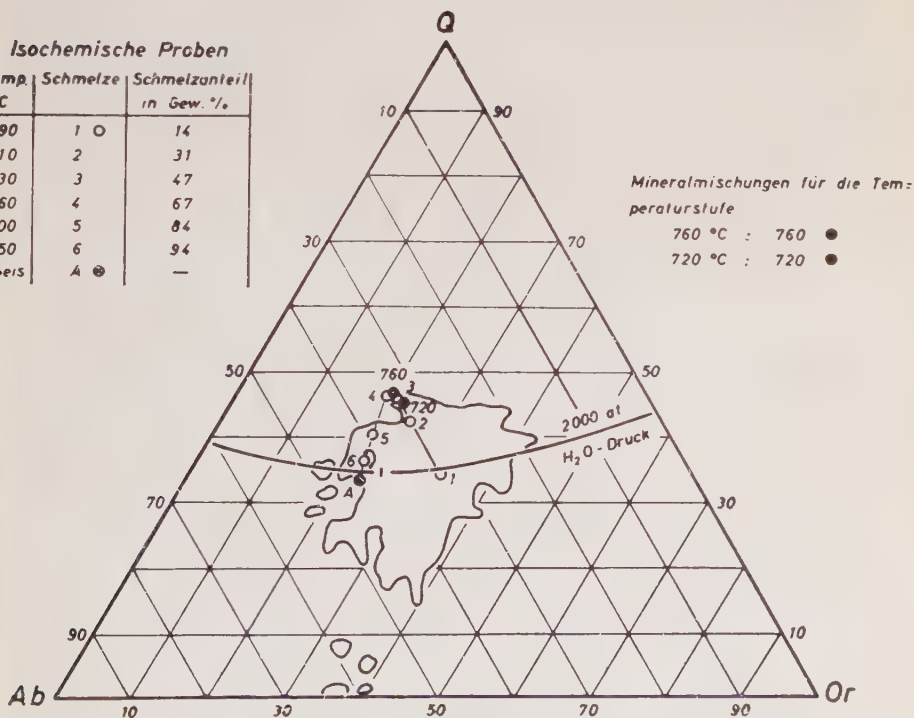


Abb. 8. Die normativen Q-Or-Ab-Komponentenverhältnisse der anatektischen Schmelzen

alle normativen Q—Or—Ab-Verhältnisse von magmatischen Gesteinen, deren Summe der normativen Komponenten Q, Or und Ab 80% oder mehr beträgt. Demnach sind bei der Anatexis eines Paragneises Schmelzen entstanden, wie sie sich auch in der Natur gebildet haben.

Alle Schmelzen (bis auf diejenige bei 690° C) enthalten auch An-Komponente, so daß sie dem großen Bereich der im weiteren Sinne granitischen Schmelzen angehören. Diese hier gebildeten Schmelzen kann man noch in granitische, adamellitische und granodioritische Schmelzen unterteilen, auf Grund der von N o c k o l d s (1954) gegebenen Zusammenstellung.

Die anatektischen Schmelzen bis 690° C, welche noch keine An-Komponente enthalten, sondern nur aus den Komponenten Quarz, Albit und Kalifeldspat bestehen, sind granitaplitisch. Ihre Menge ist noch gering, so daß es wenig sinnvoll wäre, in diesem Falle von alkaligranitischer Schmelze zu sprechen, zumal auch bei geringer Temperaturerhöhung über 690° C An-Komponente sich in der Schmelze befindet und der Charakter kalkalkalisch wird.

Die anatektischen Schmelzen bei 710° C und 730° C können als adamellitisch bezeichnet werden. Sie haben ein normatives Verhältnis Kalifeldspat zu Plagioklas von 41 : 59 bzw. 34 : 66, welche sich um das für den Mittelwert von Adamelliten angegebene Verhältnis 40 : 60 gruppieren. Die Schmelzen bei 760°, 800° und 850° C können als granodioritisch bezeichnet werden, denn ihre Feldspatverhältnisse, nämlich 32 : 68, 28 : 72 bzw. 27 : 73 stimmen genau bzw. hinreichend mit dem Feldspatverhältnis des Mittelwerts von Granodioriten überein, das 27 : 73 beträgt.

In die Abb. 8 ist auch die von Tuttle und Bowen [Bowen (1954)] für das System $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8 — SiO_2 — H_2O für den H_2O -Druck von 2000 kg cm² experimentell bestimmte kotektische Linie eingezeichnet. Bis zum Schmelzschr. 1 (690° C) findet man für die anatektischen Schmelzen Q—Or—Ab-Verhältnisse, die fast auf der kotektischen Linie liegen. Man könnte nun annehmen, daß die bei höheren Temperaturen gebildeten Schmelzzusammensetzungen ebenfalls auf dieser kotektischen Linie liegen. Dies wird jedoch experimentell nicht bestätigt; denn die Veränderung der Schmelzzusammensetzungen verläuft zunächst stark in Richtung auf die Q-Ecke. In 3 (730° C) und 4 (760° C) trifft man die Q-reichsten Zusammensetzungen mit 42 Gew.-% normativem Q an (Tab. 10). Erst wenn aller Quarz in der Schmelze gelöst ist (bei etwa 760° C), biegt die Kurve um, weil nun bei höherer Temperatur die Komponenten Or und vor allem Ab zunehmen. Bei 6 (850° C) liegt das Verhältnis Q : Or : Ab wieder nahe der kotektischen Linie.

Es war überraschend, anatektische Schmelzen zu erhalten, die zum Teil sehr quarzreich sind. Deshalb wurde eine Kontrolle der Zusammensetzung der quarzreichen Schmelzen bei 720° und 760° C vorgenommen. Zu diesem Zweck wurden Alkalifeldspat (Ab 22), Albit (Amelia), Plagioklas (An 50), Quarz und Korund so zusammengemischt, daß die in Tab. 10

für 760° und 720° C (interpoliert) angegebenen normativen Verhältnisse vorlagen. Diese und ähnliche Mischungen wurden unter einem H_2O -Druck von 2000 kg/cm² bei 720° bzw. 760° C aufgeschmolzen. Die anschließend vorgenommene röntgenographische Phasenanalyse ergab häufig geringe Reste von Feldspäten und Quarz. Es wurde dann so lange die Zusammensetzung der Probe variiert, bis die jeweils bei jenen Temperaturen gerade vollständig schmelzende Mineralzusammensetzung gefunden worden ist. Ihre Q—Or—Ab-Komponentenverhältnisse sind in der Abb. 8 durch ausgefüllte, mit 760 bzw. 720 bezeichnete Kreise dargestellt und bestätigen in eindeutiger und entscheidender Weise die vorher indirekt ermittelte Zusammensetzung der quarzreichen Schmelzen.

Tab. 11. Die modalen Zusammensetzungen des Restkristallins bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur in ° C	Quarz	Plagioklas		Alkali- feldspat		Biotit	Erz und Neben- gemeng- teile ¹⁾	Menge, be- zogen auf das anatekt. Gestein
	Gew.- %	Gew.- %	Gew.- % An	Gew.- %	Gew.- % Ab	Gew.- %	Gew.-%	Gew.-%
690	28	40	27	5	50	20	7	86
710	25	42	28	0	0	23	10	71
730	20	46	30	0	0	22	12	55
760	3	55	34	0	0	23	19	31
800	0	44	37	0	0	19	37	16
850	0	0	0	0	0	0	100	6

¹⁾ Das Erz setzt sich zusammen aus Hämatit-Ilmenit und Ulvit-Magnetit-Magnesioferrit.

Die Nebengemengteile umfassen Titanit und Sillimanit.

Die jeweils verbleibenden kristallinen Reste und die Änderungen ihrer Zusammensetzung mit der Temperatur sind in Tab. 11 zusammengestellt (Umrechnung der Werte aus der Tab. 7 auf 100).

Der auf diese Weise errechnete Modalbestand ähnelt bis etwa einschließlich 730° C demjenigen eines biotit- und quarzreichen Tonalits. Etwas oberhalb 760° C ist kein Quarz mehr im Restkristallin enthalten. Die dann mit steigender Temperatur auftretenden modalen Zusammensetzungen werden sehr reich an Erz, das von Hämatit-Ilmenit und einem Ulvit-Magnetit-Magnesioferrit gebildet wird. Um 850° C bestreiten nur noch magnesium-, mangan- und titanhaltige Eisenerze das Restkristallin.

6. Zusammenfassung

Der Paragneis von Langensee (Schwarzwald) wurde bei einem H_2O -Druck von 2000 kg/cm² einer experimentellen, isochemischen, sowie an

bestimmte Bedingungen geknüpften allochemischen Metamorphose und Anatexis in dem Temperaturbereich zwischen 390° und 800° C unterworfen. Das Gestein wurde gepulvert (Korngröße $\leq 40 \mu$ Durchmesser) in die Probenbehälter gegeben. Die Dauer eines jeden Versuchs betrug 21–28 Tage.

Das Ausgangsgestein besteht aus 40 Gew.-% Plagioklas (An 29), 28 Gew.-% Quarz, 22 Gew.-% eines eisen- und aluminiumreichen Biotits (Lepidomelan), 2–3 Gew.-% eines muskovitischen Glimmers, 4 Gew.-% Alkalifeldspat (Ab 25), 2,5 Gew.-% eines eisenreichen Chlorits (Diabantit), 0,8 Gew.-% Fluorapatit und Spuren von Titanit (0,3 Gew.-%), Zirkon, Hämatit-Ilmenit (0,3 Gew.-%), Kalkspat und möglicherweise Epidot-Allanit.

Im Laufe der Hydrothermalversuche sind bis 670° C folgende Reaktionen beobachtet worden:

1. Chlorit + Muskovit (muskovitischer Glimmer) \rightarrow Biotit + Quarz + H_2O . Für die Reaktionstemperatur läßt sich nur ein Bereich von 400° bis 510° C angeben.
2. Plagioklas + Biotit + wenig Quarz \rightarrow Alkalifeldspat (reicher an Ab) + Hämatit-Ilmenit + Titanit + weniger Plagioklas + weniger Biotit (ärmer an Ti und Fe^{III}) + H_2O . Sillimanit (Sillimanit-Mullit) kann dabei gebildet worden sein. Diese Reaktion läuft im Temperaturbereich von etwa 600° bis 670° C ab.

Die Anatexis beginnt zwischen 670° und 680° C, indem sich eine Quarz-Alkalifeldspatschmelze bildet. Ab etwa 690° C tritt Plagioklas, ab ca. 700° C auch Biotit in die Schmelze. Bis etwa 850° C werden alle Silikate aufgeschmolzen sein; nur Hämatit-Ilmenit und eine Spinellphase sind dann noch kristallin geblieben. Die Spinellphase tritt bereits ab ca. 700° C auf, wenn die Aufnahme des Biotits in die Schmelze einsetzt, und besteht aus einem Ulvit-Magnetit-Magnesioferrit-Mischkristall.

Die Bestimmung der Menge an H_2O + leichtflüchtigen Bestandteilen (H_2S u. a.) in den anatektischen Schmelzen ergab, daß von 690° bis 800° C bei einem H_2O -Druck von 2000 kg cm^2 eine Gehaltsabnahme von 10 bis auf 7 Gew.-% eingetreten ist.

Auf Grund der Mengen der noch nicht in die Schmelze gegangenen kristallinen Phasen und deren chemischer Zusammensetzung konnte die Zusammensetzung des jeweiligen Restkristallins und damit auch die Zusammensetzung der jeweiligen anatektischen Schmelzen in den isochemischen Proben berechnet werden (Schmelzmengen in Klammern). Es ergaben sich bei 690° (14 Gew.-%) aplitgranitische, bei 710° (31 Gew.-%) und 730° (47 Gew.-%) adamellitische und schließlich bei 760° (67 Gew.-%), 800° (84 Gew.-%) und 850° C (94 Gew.-%) granodioritische Schmelzzusammensetzungen (siehe Abb. 8 und die Tab. 9 und 10). Alle diese Zusammensetzungen, auch die sehr SiO_2 -reichen bei 730° und 760° C, kommen als magmatische Gesteine in der Natur vor.

Die in das Q—Or—Ab-Diagramm eingetragenen normativen Q—Or—Ab-Komponentenverhältnisse der anatektischen Schmelzen bei 690° und 850° C liegen fast auf der von Tuttle und Bowen [Bowen (1954)] in dem System $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8 — SiO_2 — H_2O für den H_2O -Druck von 2000 kg/cm² experimentell bestimmten kotektischen Linie. Die für die Temperaturen zwischen 690° und 850° C erhaltenen Komponentenverhältnisse folgen aber nicht dieser Linie, wie man erwarten könnte, sondern verschieben sich zur Q-Ecke hin, bis um 760° C aller Quarz in der Schmelze gelöst ist; erst dann tritt der Anteil der Q-Komponente in der Schmelze wieder zurück, bis bei 850° das Q—Or—Ab-Verhältnis wieder die kotektische Linie erreicht.

In der zunächst einem biotit- und quarzreichen Tonalit ähnlichen Zusammensetzung des Restkristallins treten die Silikate mit steigender Temperatur immer mehr zugunsten der Erzkomponente zurück; bei 850° C finden sich nur noch magnesium-, mangan- und titanhaltige Eisenerze vor.

In den Pufferproben wurde im Gegensatz zu den isochemischen Versuchen bei 730° C Hornblende gefunden, deren Bildung mit einem in überkritischer Phase erfolgten Substanzverlust von im Mittel 12 Gew.-% (davon 10 Gew.-% SiO_2) im Zusammenhang steht.

Im Laufe der Versuche wurden folgende Veränderungen an den Mineralen beobachtet:

Aus dem Biotit werden ab 600° C die in den oktaedrischen Lücken sitzenden Fe^{III} , Ti und zum Teil Al aus der Struktur ausgeschlossen und bilden Hämatit-Ilmenit und Titanit. Ab ca. 700° C wird der Biotit mit steigender Temperatur fraktioniert von der Schmelze aufgenommen, derart, daß der kristallin bleibende Teil des Biotits immer magnesiumreicher wird.

Die zwischen 660° und 750° C festgestellten Änderungen (s. S. 425) im Ilmenitanteil des Hämatit-Ilmenits werden mit der Stabilität der zweiten titanhaltigen Phase, des Titanits, und ab 750° C mit dem fraktionierten Schmelzen jenes Mischkristalls in Zusammenhang gebracht.

Der Alkalifeldspat wandelt sich von ca. 550° bis 690° C von einem Orthoklas-Kryptoperthit in einen Sanidin-Anorthoklas-Kryptoperthit um. Die Gesamtzusammensetzung wird ab ca. 590° C auf Grund der Reaktion (2) albitreicher; der Ab-Gehalt erhöht sich von 25 bis auf 50 Gew.-%; die kalifeldspatreiche Phase wird mit steigender Temperatur zunehmend albitreicher, und die albitreiche zunehmend kalifeldspatreicher. Es wird im Existenzbereich des Alkalifeldspats, nämlich bei 700° C, in dem Vielstoffsystem des Gesteins ein kryptoperthitischer, kein homogener Alkalifeldspat beobachtet; dieses Verhalten ist anders als im System Ab—Or— H_2O unter 2000 Atm Druck.

Der Plagioklas zeigt ab etwa 590° C Änderungen der Brechzahlen, der Liniendifferenz $\Gamma = (2 \vartheta_{(220)} + 2 \vartheta_{(131)} - 4 \vartheta_{(131)})$ und geringe Änderungen des Achsenwinkels, die mit einer kontinuierlich verlaufenden

Umwandlung in Richtung auf die Hochtemperaturmodifikation (Abb. 6, S. 433) und, nachdem Plagioklas fraktioniert von der Schmelze aufgenommen wird (ab ca. 690° C), mit Änderungen der Zusammensetzung (siehe Tab. 3) in Zusammenhang zu bringen sind.

Der Verteilungsquotient k nach Barth (1956) (Mol.-% Ab im Alkalifeldspat zu Mol.-% Ab im Plagioklas) kann auf Grund der Experimente, selbst bei Gesteinen gleicher chemischer Zusammensetzung, nicht als geologisches Thermometer benutzt werden.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. G. F. Winkler für die Überlassung des Themas sowie für die Unterstützung, die er meiner Arbeit in jeder Weise angedeihen ließ, auf das herzlichste zu danken. Herrn Prof. Dr. E. Hellner und Herrn Privatdozent Dr. B. Brehler bin ich für manche Hinweise und wertvolle Diskussionsbeiträge zu Dank verpflichtet.

Literatur

- Althaus, E., und Winkler, H. G. F., Einfluß von Anionen bei der Metamorphose. Im Druck in: *Geochim. et Cosmochim. Acta* (1961).
- Barth, T. F. W., Studies on gneiss and granite. *Norsk. Vid. Akad. I, Mat.-Naturv. Klasse Nr. 1* (1956).
- Bowen, N. L., Experiment as an aid to the understanding of the natural world. *Proc. Acad. Nat. Sci. Philad.* **106**, 1 (1954).
- Bowen, N. L., und Tuttle, O. F., The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8 — H_2O . *J. Geol.* **58**, 489—511 (1950).
- Chayes, F., Petrographic analysis by fragment county. *Econ. Geol.* **39**, 484—505 (1944).
- Chayes, F., A simple pointcounter for thin section analysis. *Am. Min.* **34**, 1—11 (1949).
- Chayes, F., and Fairbairn, H. W., A test of precision of thin-section analysis by pointcounter. *Am. Min.* **36**, 704—712 (1951).
- Coombs, D. S., Ferriferous orthoclase from Madagascar. *Min. Mag.* **30**, 409—427 (1954).
- Goranson, R. W., The solubility of water in granite magma. *Am. J. Sci.* **22**, 481—502 (1931).
- Hellner, E., und Euler, R., Hydrothermale und röntgenographische Untersuchungen an gesteinsbildenden Mineralien I. Über ein geologisches Thermometer auf Grund von Untersuchungen an Biotiten. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **12**, 47—56 (1956).
- Hoernes, D., Petrogenese im Grundgebirge des Südschwarzwaldes. *Heidelberger Beitr.* **1**, 121—202 (1949).
- Laves, F., Phase relations of the alkali feldspars. *J. Geol.* **60**, 436—450, 549—574 (1952).
- MacKenzie, W. S., The crystalline modifications of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. *Am. J. Sci.* **255**, 481 (1957).
- MacKenzie, W. S., and Smith, J. V., The alkali feldspars: I. Orthoclase-microperthites. *Am. Min.* **40**, 707—732 (1955).
- MacKenzie, W. S., and Smith, J. V., The alkali feldspars: III. An optical and x-ray study of high-temperature feldspars. *Am. Min.* **41**, 405—427 (1956).

- Mehnert, K. R., Petrographie und Abfolge der Granitisation im Schwarzwald. I. Neues Jb. Min. Abh. **85**, 59—140 (1953).
- Noekolds, S. R., Average chemical compositions of some igneous rocks. Bull. Geol. Soc. Am. **66**, 1007—1032 (1954).
- Posnjak, E., und Barth, T. F. W., Notes on some structures of the ilmenite type. Zschr. Krist. **88**, 271—280 (1934).
- Ramdohr, P., Beobachtungen an Magnetit, Ilmenit, Eisenglanz und Überlegungen über das System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Neues Jb. Min., Bl.-Bd. **54** A, 326—379 (1926).
- Schumann, H., Über den Anwendungsbereich der konoskopischen Methodik. Fortschr. Min. Krist. Petr., 218—252 (1941).
- Schumann, H., Orthoskopische und konoskopische Beobachtungsweise im Universaldrehtisch. Mikroskopie (Wien) **6**, 104—108 (1951).
- Schwarzmann, S., Über die Lichtbrechung und die Achsenwinkel von Hochtemperaturplagioklasen und ihre Entstehungsbedingungen. Heidelberger Beitr. Min. Petr. **5**, 105—112 (1956).
- Smith, J. R., Optical properties of heated plagioclases. Am. Min. **43**, 1179—1195 (1958).
- Smith, J. V., and Gay, P., The powder patterns and lattice parameters of plagioclase feldspars II. Min. Mag. **31**, 744—762 (1958).
- Strunz, H., Mineralogische Tabellen. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1957.
- Tröger, W. E., Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Teil 1: Bestimmungstabellen. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1956.
- Tuttle, O. F., A new quenching apparatus. Am. J. Sci. **246**, 628—635 (1948).
- Tuttle, O. F., Optical studies on alkali feldspars. Am. J. Sci. **250** a (Bowen Volume), 553—567 (1952).
- Tuttle, O. F., and Bowen, N. L., Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Geol. Soc. Am. Mem. **74** (1958).
- Wimmenauer, W., Cordieritführende Gesteine im Grundgebirge des Schauinslandgebietes (südlicher Mittelschwarzwald). Neues Jb. Min., Bl.-Bd. **80** A, 375—436 (1950).
- Winkler, H. G. F., Experimentelle Gesteinsmetamorphose I. Hydrothermale Metamorphose karbonatfreier Tone. Geochim. et Cosmochim. Acta **13**, 42—69 (1957).
- Winkler, H. G. F., und von Platen, H., Experimentelle Gesteinsmetamorphose II. Bildung von anatektischen granitischen Schmelzen bei der Metamorphose von NaCl-führenden kalkfreien Tonen. Geochim. et Cosmochim. Acta **15**, 91—112 (1958).
- Winkler, H. G. F., und von Platen, H., Experimentelle Gesteinsmetamorphose III. Anatektische Ultrametamorphose kalkhaltiger Tone. Geochim. et Cosmochim. Acta **18**, 294—316 (1960).
- Yoder, H. S., and Eugster, H. P., Phlogopite synthesis and stability range. Geochim. et Cosmochim. Acta **6**, 157—185 (1954).

Anschrift des Verfassers: Dr. Hans Hermann Steuhl,
Münster, Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität, Hüffer-
straße 1.

Kurze Originalmitteilung

[Institut für Strukturforschung der DAW, Berlin-Adlershof]

Zur Struktur des $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Haidingerit) und $\text{SrHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Von **H. Binas** und **K. Dornberger-Schiff**

Mit 2 Abbildungen im Text

Über die Struktur der Arsenate ist bisher noch verhältnismäßig wenig bekannt. Es erschien daher lohnend, die röntgenographische Untersuchung des $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch E. F i s c h e r (1) fortzusetzen und durch eine solche einer isotypen oder zumindest verwandten Arsenatstruktur zu ergänzen.

Kristalle des genannten Kalziumsalzes wurden nach der von F i s c h e r angegebenen Vorschrift und solche des analogen Strontiumsalzes nach einem etwas modifizierten Verfahren hergestellt und röntgenographisch untersucht.

Beide Verbindungen kristallisieren im orthorhombischen System. Gitterkonstanten wurden bestimmt. Sie sind mit den von E. F i s c h e r angegebenen Daten in Tab. 1 zusammengestellt. Ein Vergleich mit den morphologischen Daten von d e S c h u l t e n (2) zeigt, daß folgende Beziehungen zwischen den dort gewählten und den hier verwendeten kristallographischen Achsen bestehen:

$$a \sim \frac{1}{2} b_{\text{dS}}$$

$$b \sim 2 c_{\text{dS}}$$

$$c \sim a_{\text{dS}}$$

Tabelle 1

$\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{SrHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
a	6,946 Å	$7,398 \pm 0,007$ Å
b	16,14 Å	$14,286 \pm 0,014$ Å
c	7,930 Å	$8,437 \pm 0,008$ Å
ρ pykn.	2,931 g/cm ³	3,606 g/cm ³ (18° C)
Z	8	8

Aus systematischen Auslöschungen ergeben sich folgende Raumgruppen:

Penb für $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Peab für $\text{SrHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Von E. Fischer war als Raumgruppe des Haidingerit Pemb angegeben worden, weil der (104) Reflex von ihm — wenn auch schwach — beobachtet worden war, im Widerspruch zu der für die n-Gleitspiegelebene charakteristischen Auslöschungsregel

„(h0l) nur mit $h + l = 2n$ vorhanden“.

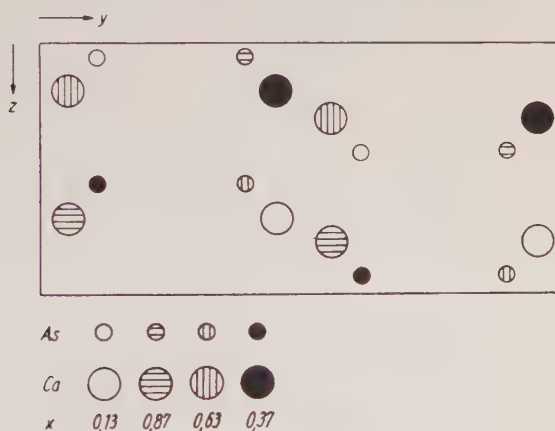


Abb. 1. Projektion der Ca- und As-Atome des Haidingerit auf die (y, z)-Ebene. Symmetriezentrum in $(0, 0, \frac{1}{4})$; Raumgruppe Penb

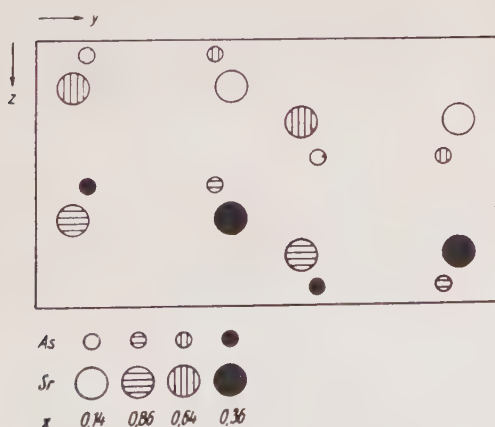


Abb. 2. Projektion der Sr- und As-Atome des $\text{SrHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf die (y, z)-Ebene. Symmetriezentrum in (000). Raumgruppe Peab

Dieser Reflex ist jedoch auf gut exponierten Aufnahmen der ersten Schicht um [100] nicht sichtbar; vermutlich handelt es sich hierbei um die Folge einer Umwegenregung.

Aus Patterson-Projektionen und Fourier-Projektionen nach den Achsenrichtungen für beide Substanzen ergaben sich Näherungswerte für die Koordinaten der schweren Atome (Tab. 2), die — trotz verschiedener Raumgruppe — eine Verwandtschaft der beiden Strukturen vermuten lassen (Abb. 1 und 2).

Tab. 2. Koordinaten der As- und der Ca- bzw. Sr-Atome in den beiden Verbindungen (näherungsweise)

		¹⁾ CaHAsO ₄ · H ₂ O		SrHAsO ₄ · H ₂ O	
	Ca	As		Sr	As
x	0,13	0,13		0,14	0,14
y	0,45	0,11		0,42	0,11
z	0,19	0,06		0,18	0,05

¹⁾ Symmetriezentrum in $(0, 0, \frac{1}{4})$.

Herrn Dr. Fischer möchten wir auch an dieser Stelle für die Überlassung einer Probe des Ca-Haidingerit unseren Dank aussprechen.

Literatur

1. Fischer, E., Untersuchungen über einige sekundäre Ca- und Mg-Arsenate. Chemie der Erde **20**, 162 (1960).
2. de Schulten, A., Bull. soc. fr. min. **26**, 20 (1903). Ausz. Zschr. f. Kristall. **41**, 94.

Anschrift der Verfasser: H. Binas und K. Dornberger-Schiff, Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 116—125

Buchbesprechungen

Bailey, E. B., und Maufe, H. B., *The Geology of Ben Nevis and Glen Coe and the Surrounding Country* (Explanation of sheet 53). Zweite, revidierte Auflage von E. B. Bailey mit einem ökonomischen Kapitel von T. R. M. Lawrie. *Memoirs of the Geological Survey Scotland*. X und 307 Seiten mit 41 Textfiguren und 13 Tafeln. Edinburgh, Her Majesty's Stationary Office. 1960. Ganzleinen 1 £ 15 s.

Das Buch bringt die Beschreibung der Geologie und Petrographie eines der rauhesten Teile von Schottland mit dem höchsten Berg in Großbritannien, dem Ben Nevis (1470 m), und anderen Gipfeln von 1000 m und darüber, zwischen denen tiefe Täler verlaufen. Der Loch Linnhe, die Fortsetzung der Linie von Loch Lochy und Loch Ness, durchzieht das Gebiet von Südwest nach Nordost. Es wird oft von geologisch-petrographischen Exkursionen besucht. Für den Geochemiker besteht der Wert eines derartigen Buches vor allem in der Zusammenstellung von genau lokalisierten Gesteinsanalysen und der mikroskopischen Beschreibung und Kennzeichnung der geologischen Position der analysierten Gesteine. In den Tabellen 2 und 3 des Buches sind z. B. 36 Analysen von Eruptivgesteinen zusammengestellt. Es wäre günstig gewesen, wenn außer den gewichtsprozentigen Zahlen noch die für Vergleiche wichtigen berechneten Zahlenwerte, etwa die Nigglizahlen, angeführt worden wären. Ein nützliches Literaturverzeichnis von 63 Nummern und ein Personen- und Sachverzeichnis von zehn Seiten folgt dem Text, der sehr gut durch die Kärtchen und Profile, vor allem durch die vorzüglichen Bilder der Tafeln unterstützt wird. Druck und Papier des sehr empfehlenswerten Buches sind sehr gut, der Preis erscheint angemessen. F. Heide.

Berezhnoi, A. S., *Silicon and its Binary Systems*. Translated from Russian. (The underlying Russian text was published by the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR in Kiew in 1958.) VIII und 275 Seiten, 120 Abbildungen. Verlag Consultants Bureau New York 1960. Preis: in Leinwand 8,50 Doll.

Nach einer Einleitung, einem Überblick über die Eigenschaften des Siliziums und über die Herstellung von binären Siliziumverbindungen, behandelt der Autor rund 100 binäre Systeme des Siliziums mit anderen Elementen in knapper, aber recht vollständiger Form. Auf rund 20 Dreistoffsysteme mit Silizium wird ebenfalls kurz eingegangen. Ein Schluß-

kapitel weist auf einige allgemeingültige Gesichtspunkte hin. Das Material für die Zusammenstellung wird der Literatur entnommen. Das Literaturverzeichnis bringt 716 Nummern, davon sind rund 125 Arbeiten russischer Autoren. 125 Diagramme, leider mitunter von recht geringer Größe, und 37 Tabellen ergänzen den Text recht gut. Die Haupttabelle Nr. 2 bringt auf 20 Seiten die wichtigsten Eigenschaften des Siliziums und seiner binären Verbindungen. Das Buch ist durch die Vielzahl der angeführten Verbindungen eine sehr willkommene Ergänzung zu dem Buch von M. Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen, 1936, und zu der Zusammenstellung von R. Vogel: Schmelzgleichgewichte von Metall-Legierungen im Landolt-Börnstein, II/3, 6. Aufl., 1956.

Für den Mineralogen und Geochemiker von ganz besonderem Interesse ist das System Si-O, das der Verfasser auf 38 Seiten behandelt. In zahlreichen Tabellen und Graphiken wird gezeigt, wie kompliziert das System SiO_2 nach den neuen experimentellen Erfahrungen ist. Die Phasen Coesit, Keatit und faserige Kieselsäure sind berücksichtigt, bei den amorphen Phasen auch das Suprapiezoglas und das kondensierte Glas. Leider wird die gute angelsächsische Bezeichnung „silica glass“ vielfach durch „quartz glass“ ersetzt. Auf die technische Verwendung der verschiedenen Verbindungen wird vielfach, wenn auch nur kurz, eingegangen.

Das recht nützliche Buch ist drucktechnisch und papiermäßig gut ausgestattet und kann auch in dieser Hinsicht empfohlen werden.

F. Heide.

Burri, Conrad, Petrochemische Berechnungsmethoden auf äquivalenter Grundlage. (Methoden von Paul Niggli.) 334 Seiten mit 66 Figuren im Text. Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1959. In Ganzleinen gebunden 38,00 Fr.

Dem Autor, als Schüler und langjährigem Mitarbeiter, war es vergönnt gewesen, „die Entstehung des Niggli'schen petrochemischen Systems in allen seinen Phasen aus nächster Nähe zu verfolgen“. Die Herausgabe einer gemeinsam von Niggli und dem Autor verfaßten Monographie über das obengenannte Thema verhinderte leider der frühzeitige Tod des erstgenannten. Dem Verfasser erschien die Herausgabe des geplanten Werkes als eine ehrenvolle Verpflichtung seinem Lehrer gegenüber, und die Leser des Buches und Benutzer der Berechnungsmethoden müssen ihm dafür dankbar sein, daß er sich dieser Mühe unterzogen hat, da besonders für spätere Entwicklung der Niggli'schen Gedankengänge die grundlegenden Veröffentlichungen weit zerstreut und vielfach schwer zugänglich sind.

Nach einer Einleitung, in der Allgemeines über Bedeutung und Darstellung des Gesteinschemismus und die Methoden der graphischen Darstellung abgehandelt werden (36 Seiten), folgt der erste Hauptteil (213

Seiten): Petrochemische Berechnungsmethoden auf äquivalenter Grundlage nach P. Niggli. I. Die Niggli-Werte, II. Die Äquivalentnorm. Der zweite Hauptteil (11 S.) behandelt die Vorschläge von T. F. W. Barth und P. Eskola zur Berücksichtigung der Anionen bei petrochemischen Berechnungen und ihre Beziehungen zur Äquivalentnorm von P. Niggli. I. Allgemeines, II. Die Berechnung der Gesteinsanalyse unter Berücksichtigung der Anionen, III. Die Barthsche Standardzelle. Ein Anhang (45 S.) mit I. einem alphabetischen Verzeichnis der benutzten Basis- und äquivalentnormativen Verbindungen, II. einer Zusammenstellung wichtiger Reaktionsbeziehungen zwischen Basis- und äquivalentnormativen Verbindungen und III. Tabellen der 1000 fachen molekularen und atomaren Äquivalentzahlen für die wichtigsten gesteinsbildenden Oxyde, neu berechnet für Intervalle von 0,1 Gew.-% mit Interpolationsmöglichkeit für 0,01 Gew.-%, sowie ein Literaturverzeichnis (118 Nr.) und ein Autoren- und Sachregister schließen sich an.

Die Darstellung ist sehr ausführlich und mit zahlreichen Berechnungsbeispielen versehen. Die 66 Figuren unterstützen den Text aufs beste. Wichtig ist das Kapitel über die Grenzen der Anwendung der Niggli-Werte. Das Buch kann allen petrographisch und geochemisch Arbeitenden sehr empfohlen werden. Die Ausstattung durch den Verlag ist ausgezeichnet, wodurch wohl der Preis nicht gerade niedrig geworden ist.

F. Heide.

[illegible]

PRINTED IN U.S.A.